

SÉRIE A N° 2050

N° D'ORDRE :

2917

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Maurice BONNEMAY

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES PHOTOCIMIQUES SUR L'ACIDE AZOTHY-
DRIQUE ET SES SELS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 18 Mai 1943 devant la Commission d'examen

MM. DARMOIS.....	} <i>Président.</i>
AUDUBERT.....	
LAFFITTE.....	

Examineurs.

PUBLICATION DE LA
SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

SÉRIE A N° 2050
N° D'ORDRE :
2917

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Maurice BONNEMAY

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES PHOTOCHEMIQUES SUR L'ACIDE AZOTHY-
DRIQUE ET SES SELS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **18 Mai 1943** devant la Commission d'examen

MM. DARMOIS	<i>Président.</i>
AUDUBERT	} <i>Examineurs.</i>
LAFFITTE	

PUBLICATION DE LA
SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyens honoraires..... { M. MOLLIARD.
C. MAURAIN.

Doyen..... P. MONTEL, *Professeur*, Théorie des fonctions.

Professeurs honoraires... { LÉON BRILLOUIN.
AUGER.
DANCEARD.
LESPIEAU.
VESSIOT.
PORTIER.
LAPICQUE.

G. BERTRAND.
Ch. FABRY.
LÉON BERTRAND.
WINTREBERT.
DUBOSCO.
BOHN.
RABAUD.

CAULLERY.
E. CARTAN.
E. BOREL.
A. COTTON.
J. DRACH.
M. GUICHARD.
LABROUSTE.

PROFESSEURS

Charles PÉREZ T Zoologie.
L. BLARINGHEM.... T Botanique.
G. JULIA..... T Analyse supérieure.
C. MAUGUIN T Minéralogie.
A. DENJOY..... T Géométrie supérieure.
L. LUTAUD T Géographie physique et
géologie dynamique.
G. BRUHAT T Physique.
E. DARMOIS. T Enseignement de phy-
sique.
A. DEBIERNE T Physique Générale et Ra-
dioactivité.
M. DUNOYER T Chimie-Physique.
M. JAVILLIER T Mécanique des fluides et
applications.
Ch. JACOB T Géologie.
P. PASCAL T Chimie générale.
M. FRÉCHET..... T Calcul des probabilités et
Physique Mathématique.
E. ESCLANGON.... T Astronomie.
H. BÉCHIN..... T Mécanique physique et
expérimentale.
FOCH T Mécanique expérimentale
des fluides.
PAUTHENIER..... Recherches physiques.
De BROGLIE T Théories physiques.
CHRÉTIEN Optique appliquée.
PRENANT..... T Anatomie et Histologie
comparées.
VILLEY Mécanique physique et ex-
périmentale.
COMBES T Physiologie végétale.
GARNIER T Application de l'analyse à
la géométrie.
PÉRÈS T Mécanique rationnelle.
HACKSPILL T Chimie minérale.
TOUSSAINT Technique aéronautique.

M. CURIE Physique (P. C. B.).
G. RIBAUD T Hautes températures.
CHAZY T Mécanique analytique.
GAULT Chimie (P. C. B.).
CROZE T Physique théorique et Phy-
sique céleste.
DUPONT..... T Théories chimiques.
VALIRON T Calcul différentiel et inté-
gral.
BARRABÉ Géologie structurale et géo-
logie appliquée.
MILLOT Biologie animale (P. C. B.).
F. PERRIN Théories physiques.
VAVON T Analyse et mesures chi-
miques.
G. DARMOIS T Mathématiques générales.
CHATTON T Biologie maritime.
AUBEL Chimie biologique.
Jacques BOURCART. Géographie physique et
Géologie dynamique.
M^{me} JOLIOT-CURIE. Physique générale et Radio-
activité.
PLANTEFOL T Botanique.
CARANNES T Recherches physiques.
GRASSÉ T Zoologie. Évolution des
êtres organisés.
PRÉVOST T Chimie organique.
BOULIGAND Mathématiques.
CHAUDRON Chimie (P. C. B.).
WYART Minéralogie.
TEISSIER Zoologie.
MANGENOT Biologie végétale (P. C. B.).
P. AUGER Physique.
MONNIER..... Physiologie générale.
PIVETEAU Géologie.
ROCARD..... Physique.
H. CARTAN Calcul différentiel.
LAFFITTE Chimie (P. C. B.).

Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.



FACULTÉ DE SCIENCES DE PARIS

Nom du Candidat : **BONNEMAY**

Prénom : **Maurice**

Date de la soutenance :

Numéro d'ordre :

(Ces deux mentions seront complétées par le service de la Bibliothèque)

BONNEMAY Maurice. — Recherches photochimiques sur l'acide Azothydrique et ses sels. *Paris*, Publication de la Société de Chimie Physique, 1943, in-8°, iv + 72 p., 21 fig. — *Th. Sc. Phys. Paris* 1943. Sér. A. 2050. N° 2917.

BONNEMAY Maurice. — Recherches photochimiques sur l'acide Azothydrique et ses sels. *Paris*, Publication de la Société de Chimie Physique, 1943, in-8°, iv + 72 p., 21 fig. — *Th. Sc. Phys. Paris*, 1943. Sér. A. 2050. N° 2917.

BONNEMAY Maurice. — Recherches photochimiques sur l'acide Azothydrique et ses sels. *Paris*, Publication de la Société de Chimie Physique, 1943, in-8°, iv + 72 p., 21 fig. — *Th. Sc. Phys. Paris*, 1943. Sér. A. 2050. N° 2917.

BONNEMAY Maurice. — Recherches photochimiques sur l'acide Azothydrique et ses sels. *Paris*, Publication de la Société de Chimie Physique, 1943, in-8°, iv + 72 p., 21 fig. — *Th. Sc. Phys. Paris*, 1943. Sér. A. 2050. N° 2917.

A MES PARENTS

A MA FEMME

Ce travail a été effectué sous la direction de M. René AUDUBERT, Directeur de Laboratoire à l'École pratique des Hautes Études de l'Université de Paris, Professeur au Conservatoire National des Arts et Métiers.

Je tiens à lui exprimer, ici, ma très vive reconnaissance pour l'intérêt avec lequel il a suivi mes travaux et le dévouement qu'il a apporté à mon initiation à la Recherche Scientifique.

RECHERCHES PHOTOCHIMIQUES SUR L'ACIDE AZOTHYDRIQUE ET SES SELS

INTRODUCTION

R. AUDUBERT et ses collaborateurs ont montré que la décomposition de divers azotures métalliques N_3M s'accompagnait d'une émission de lumière UV facilement décelable à l'aide des comptes photons à iodure de cuivre et en raison des relations que présentent souvent entre eux les phénomènes d'émission et de décomposition photochimique, il était à prévoir que les azotures se décomposaient sous l'influence de la lumière UV. Cette photolyse existe effectivement et j'en ai étudié la cinétique dans le cas des azotures alcalins et de l'acide azothydrique en solution aqueuse.

Avant d'aborder l'exposé de ces recherches, il est nécessaire d'étudier les travaux déjà faits sur la question ou sur des questions voisines; nous y trouverons en particulier une justification des hypothèses que nous utiliserons par la suite.

Un seul travail a été fait, sur la photo-décomposition des azotures et de l'acide azothydrique en solution. C'est l'étude de GLEU (1) publiée en 1928 sur la décomposition de N_3H sous l'influence de la lumière ultra-violette.

L'auteur utilise comme source lumineuse une lampe à vapeur de mercure à basse pression qui plonge dans la solution expérimentée, il a opéré en vase clos et à température constante. Les expériences ont porté sur l'acide azothydrique en solution.

1° Dans l'eau pure ;

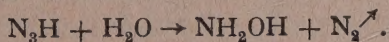
2° Dans l'eau légèrement sulfurique ;

3° Dans l'eau légèrement chlorhydrique.

et sur l'azoture de sodium en solution dans l'eau pure. GLEU étudie uniquement les produits finaux de réaction en faisant agir la lumière UV jusqu'à décomposition totale et en analysant ensuite la solution. Il observe un abondant dégagement gazeux et analyse les gaz formés. Les résultats qu'il obtient sont les suivants :

1° En solution dans l'eau pure, N_3H se décompose en donnant 3 % de NH_4OH et de l'hydroxylamine. Les gaz formés sont de l'azote et un peu d'hydrogène.

2° En solution sulfurique il ne se forme presque plus de NH_4OH mais de l'hydroxylamine en grande quantité. Les gaz comprennent presque uniquement de l'azote. GLEU propose la réaction



3° En solution chlorhydrique la proportion de NH_4OH monte à 3 % il y a également apparition d'un peu de N_2O provenant sans doute de la décomposition de NH_2OH qui se forme encore en grande majorité.

L'azoture de sodium étudié en solution dans l'eau pure donne comme produit de décomposition 35 molécules de N_2H_4 , H_2O et 20 de NH_4OH par 100 molécules de NH_2OH formées. Les gaz formés se composent d'azote et d'hydrogène.

Dans tous les cas GLEU constate que les produits de décomposition sont indépendants de la concentration en ions ($\bar{\text{H}}$) des solutions, c'est-à-dire du pH.

L'étude de la photolyse de N_3H en phase gazeuse a été faite par BECKMANN et DICKINSON ⁽²⁾ et MYERS et BECKMANN ⁽³⁾.

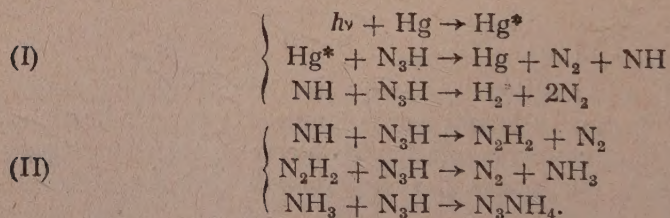
En 1930 BECKMANN et DICKINSON étudièrent la décomposition photochimique de N_3H en utilisant la radiation 1990 Å. Ils donnent un schéma de décomposition, mais prennent soin d'indiquer que d'autres schémas peuvent également être admis et qu'il n'est pas possible d'en choisir un avec certitude.

Ils mesurent également le rendement quantique de la réaction. Le rendement est trouvé constant et égal à 3,5 la pression variant de 2 à 130 m/m. de Hg. En 1935, MYERS et BECKMANN étudient la photolyse de N_3H sensibilisé par la vapeur de mercure et illuminé par la longueur d'onde 2537 Å. La réaction est suivie par la variation de pression.

Les auteurs trouvent que la pression varie linéairement avec le temps. A un certain moment la pente change brusquement, mais la variation reste linéaire, aucune relation entre les pentes des deux droites n'a pu être trouvée.

L'analyse montre la présence d'hydrogène (2 à 7 %) au début de la réaction ; en fin de décomposition l'hydrogène disparaît. Les auteurs déterminent la composition du mélange gazeux, en liquéfiant à 80° les produits condensables et en analysant les gaz.

Ils peuvent ainsi déterminer la composition du mélange après des durées d'irradiation variées. Ils admettent finalement comme mécanisme le plus probable le schéma :



Sur 100 molécules de N_3H détruites, 18 le sont suivant le processus I et 82 suivant II. MYERS et BECKMANN mesurent d'autre part le rendement quantique de la réaction ; ils le trouvent constant et égal à 3,5.

Mais ces auteurs, pas plus que GLEU, ne s'intéressent à la vitesse de réaction. En fait, il semble que jusqu'à présent aucune étude cinétique de la photolyse n'a été faite. En revanche, l'étude de la cinétique de la thermolyse à l'état solide et l'électrolyse des azotures ont donné lieu à de nombreux travaux.

GARNER ⁽⁴⁾, étudiant la décomposition thermique des azotures métalliques par

la variation de pression des gaz formés, a montré que cette réaction présentait tous les caractères d'une réaction par chaînes. Elle se propage à partir de noyaux que l'auteur a pu photographier et dont il a suivi l'évolution.

R. AUDUBERT^(5,a) et ses collaborateurs ont montré que dans presque tous les cas la décomposition des azotures est accompagnée d'une émission ultra-violettes extrêmement faible mais facilement décelable grâce aux comptes photons à CuI-alcool qui présentent précisément une grande sensibilité spectrale dans le domaine d'émission de ces corps. C'est ainsi que la thermolyse de N_3Na ; N_3K ; N_3Ag ; $(N_3)_2Ca$; $(N_3)_2Ba$; $(N_3)_2Cd$; $(N_3)_2Cu$; $(N_3)_3Fe$; N_3Tl ; N_3Hg ; s'accompagne d'émissions ultra-violettes plus ou moins fortes ; sauf dans le cas des azotures alcalino-terreux les effets sont considérables et se prêtent facilement à des mesures quantitatives. Ces émissions varient avec la température et suivent la loi d'Arrhénius. Ceci rend possible la détermination des énergies d'activation des réactions photogéniques. Le tableau suivant donne les principales valeurs obtenues :

N_3K	46.000 à 50.000 cal.
N_3Ag	46.000 à 48.000 cal.
$(N_3)_2Pb$	23.000 à 25.000 cal.

Certains sels présentent suivant la température plusieurs énergies d'activation.

N_3Na	46.000 à 50.000 cal. et 20.000 à 23.000 cal.
N_3Tl	43.000 à 46.000 cal. 20.000 à 23.000 et 64 à 68.000 cal.
$(N_3)_3Fe$..	45.000 à 49.000 cal. 31.000 cal. 68 à 78.000 cal.
N_3Hg	46.000 à 48.000 cal. 20.000 à 23.000 63 à 73.000 cal.

Les valeurs de toutes ces énergies sont indépendantes de l'atmosphère dans laquelle la thermolyse est faite.

L'examen des valeurs précédentes impose la conclusion que les énergies d'activation sont indépendantes du métal associé à $(\bar{N}_3)$.

Le processus primaire est donc lié aux transformations de ce groupement. On peut, malgré la petitesse de l'émission, obtenir son spectre, pour cela on place le système en réaction devant la fente d'entrée d'un monochromateur à optique de quartz, devant la fente de sortie est placé le compte photons dont on a déterminé préalablement la courbe de sensibilité spectrale. On peut ainsi explorer le spectre d'émission de 3000 Å à 1850 Å. On trouve une série de bandes d'émission dont les maxima correspondent aux longueurs d'ondes suivantes :

N_3Ag	1975 Å	2150 Å	2390 Å	
N_3Na	1950 Å	2140 Å	2350 Å	
N_3K	1900 Å	2160 Å	2370 Å	
N_3Tl	2000 Å	2140 Å	2390 Å	2650 Å
N_3Hg	1930 Å	2100 Å	2470 Å	2620 Å

L'examen du tableau précédent montre que le spectre de l'émission est indépendant du cation.

Mais la thermolyse n'est pas le seul mode de décomposition pour lequel on observe une émission lumineuse. C'est ainsi qu'en électrolysant des solutions d'azoture de sodium ou d'acide azothydrique, on observe à l'anode une émission ultra-violettes très faible, mais mesurable à l'aide des compteurs CuI⁽⁵⁾.

Comme dans le cas de la thermolyse il est possible de faire le spectre de cette émission ultra-violette, on a trouvé :

N_2Na	1990 Å	2130 Å	2270 Å	2425 Å	2550 Å	
N_2H	1950 Å	2140 Å	2300 Å			2600 Å

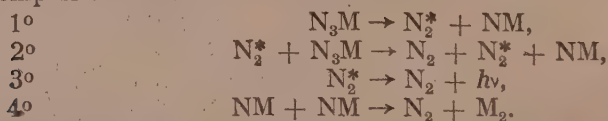
étant donnée la précision des mesures, on peut conclure que le spectre d'émission des deux corps est le même, certaines bandes pouvant faire défaut, enfin ces bandes sont sensiblement les mêmes que celles observées dans le cas de la thermolyse.

Les données spectrales confirment donc les conclusions auxquelles a déjà conduit l'identité des énergies d'activation, à savoir que le mécanisme de décomposition est lié au groupement (N_3).

Enfin, dans le cas de la décomposition photochimique des azotures en solution on a pu mettre en évidence une émission ultra-violette en opérant comme suit (R. AUDUBERT et S. CORNEVIN. Non publié).

La cuve contenant la solution étudiée est placée entre deux disques métalliques tournants A et B présentant chacun une ouverture, ces ouvertures sont décalées l'une par rapport à l'autre de manière que lorsque la lampe à rayons ultra-violets éclaire la cuve, la partie pleine du disque B se trouve devant le compteur, au contraire quand l'ouverture du disque B est placée devant la cuve, la partie pleine du disque A se trouve devant la lampe ; de cette façon le compteur ne reçoit que le rayonnement provenant de la solution s'il existe à l'exclusion de celui dû à la lampe. L'expérience a montré qu'effectivement on observe une augmentation nette du nombre des décharges du compteur quand on provoque la photolyse. Mais dans ce cas il n'a pas été possible de mettre en évidence les bandes spectrales l'émission étant trop faible pour permettre cette mesure même avec l'aide des compteurs.

Pour interpréter les faits précédents R. AUDUBERT, a proposé le schéma de décomposition suivant :



Ce schéma rend compte du fait que la décomposition est une réaction par chaînes, il explique d'autre part que le spectre d'émission est le même pour tous les azotures puisque l'on admet que l'émission est due à la désactivation de N_2^* suivant 3°, d'ailleurs, les bandes spectrales observées correspondent à des niveaux que l'on retrouve dans la molécule d'azote. Enfin la vie moyenne de N_2^* a été mise en évidence dans le cas de l'électrolyse par une mesure directe dont le principe est le suivant (6) :

L'électrolyse est effectuée au moyen d'un contact tournant qui ouvre et ferme le circuit périodiquement. Devant la cellule située au-dessus de l'anode se trouve disposé un secteur à diaphragme entraîné par le même axe que l'interrupteur rotatif et qui deux fois par tour démasque synchroniquement le compte photons avec un retard sur l'interruption du courant d'électrolyse.

Dans ces conditions, en faisant tourner le dispositif, si la désactivation est

instantanée, en régime stationnaire, la cellule ne doit déceler aucun rayonnement. On observe au contraire une émission qui est fonction de la vitesse de rotation et de l'angle de décalage.

Si τ est la vie moyenne de N_2^* on a

$$N' = N_0' e^{-\frac{t}{\tau}} \quad \text{ou } N' \text{ est la concentration en } N_2^*$$

au temps t et N_0' celle au temps $t = 0$. Dans ces conditions l'émission observée au temps t est aussi fonction de N' et permet le calcul de τ .

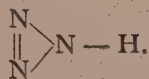
On trouve ainsi :

$$(2,5 + 0,2)10^{-3} \text{ sec.}$$

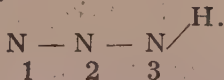
En résumé, de cet ensemble de travaux on peut conclure que si l'on ne possède aucun renseignement sur la cinétique de la photo-décomposition dans le cas des solutions, il est établi, en revanche, qu'en phase solide la décomposition est une réaction par chaînes le porteur de chaîne étant très vraisemblablement N_2^* . D'autre part, l'identité des spectres d'émission correspondant à la thermolyse et à l'électrolyse semble indiquer qu'un processus de décomposition commun intervient dans ces deux cas. Enfin, le fait que dans le cas de la photolyse des solutions de N_3Na et N_3H on a observé une légère émission ultra-violette laisse à penser que l'azote activé électroniquement N_2^* intervient également dans ce mode de décomposition.

L'étude de la cinétique de la photolyse en solution permettra donc de décider si le schéma proposé pour la thermolyse et pour l'électrolyse s'applique également à la photo décomposition. Elle confirmera ou infirmera l'existence d'un processus commun à tous les azotures et à l'acide azothydrique et indépendant de leur état physique.

Structure de (N_3) . — De nombreux auteurs ont étudié la structure des azotures et de l'acide azothydrique et pendant très longtemps l'accord entre les résultats n'a pu être réalisé. On a pensé tout d'abord que l'acide N_3H possédait une formule cyclique :



Cependant, les recherches récentes effectuées par la diffraction des rayons X ou des électrons, par les spectres Raman et l'infrarouge conduisent presque unanimement à une structure linéaire pour les trois atomes d'azote, la liaison de l'hydrogène étant oblique.



Les déterminations récentes à l'aide de l'infrarouge conduisent aux données suivantes :

$$r_{N_3-H} = 1,012 \text{ \AA} \quad r_{N_2-N_2} = 1,241 \text{ \AA} \quad r_{N_1-N_2} = 1,128 \text{ \AA} \quad \alpha = 110^\circ 52'$$

La liaison entre le 2^e et le 3^e atome d'azote est plus lâche qu'entre le premier et le second ; c'est ce groupe $N_2 - N_1$ qui constituerait l'azote activé, N_2^* .

MÉTHODE DE MESURE

La décomposition des solutions étudiées a été suivie par deux méthodes. La méthode électrométrique et la méthode colorimétrique.

Dans ce chapitre nous nous proposons de décrire ces deux procédés, d'en indiquer les possibilités d'application et de les comparer au point de vue précision.

MÉTHODE ÉLECTROMÉTRIQUE

Principe. — Lorsqu'une solution d'azoture subit l'influence des rayons UV elle devient alcaline et son alcalinité augmente lorsque la décomposition s'avance. Ce fait, déjà signalé par GLEU, conduit à penser que la mesure du pH au cours

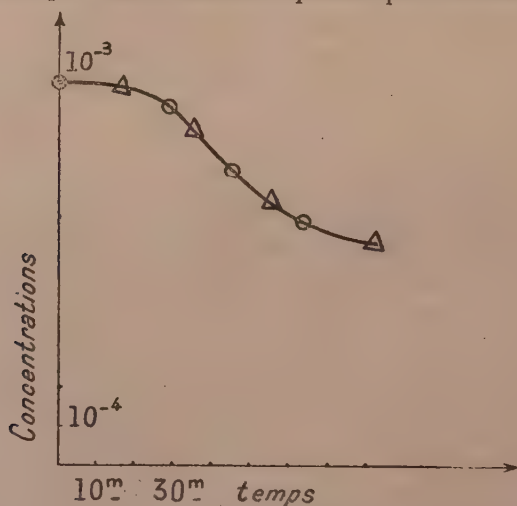


Fig. 1.

○ Méthode électrométrique.
△ Méthode colorimétrique.

de la réaction peut donner des indications sur la quantité du produit décomposé depuis le début de l'expérience. En fait si l'on compare les résultats obtenus par cette méthode, en admettant que l'apparition dans la solution d'un ion (OH) correspond à la destruction d'une molécule d'azoture, et ceux fournis par dosage colorimétrique direct (voir plus loin) on constate qu'ils sont identiques pour toutes les concentrations (fig. 1). La connaissance du pH à un instant donné nous indique donc le nombre de molécules d'azoture déjà décomposées.

D'après les résultats signalés par GLEU il se forme en plus de la soude d'autres bases :



Le fait que la présence de ces corps n'a pas d'influence sur le pH conduit à penser qu'ils ne sont pas dissociés en présence de NaOH.

Réalisation expérimentale. — Les mesures de pH ont été faites à l'aide d'une électrode de verre utilisée avec un électromètre à lampe. Le schéma de l'ensemble est indiqué à la figure 2.

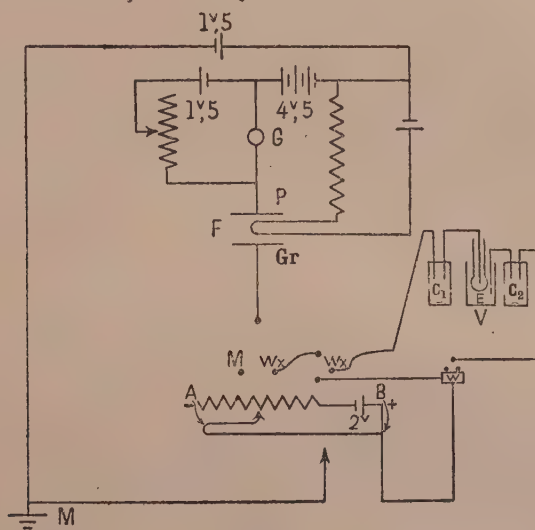


Fig. 2.

AB Potentiomètre.	W Weston.
G Galvanomètre.	C ₁ Électrode au calomel.
P Plaque.	C ₂ Électrode au calomel.
Gr Grille.	E Électrode de verre.
M Masse.	V Vase.
F Filament.	

Pour faire des mesures de pH avec une électrode de verre, il est nécessaire de l'étalonner. Pour cela on utilise des solutions tampons de pH connu et on trace une courbe en portant en abscisses le nombre de divisions du pont à corde et en ordonnées les pH. Cette courbe est une droite sauf pour les grandes valeurs du pH pour lesquelles le coefficient angulaire croît. D'autre part, pour les valeurs du pH supérieures à 11, les résultats sont un peu moins précis que pour les plus faibles valeurs. Cela provient du fait que dans cette région, l'électrode a tendance à devenir réversible par rapport aux ions (Na)⁺. On obvie à cet inconvénient en étalonnant l'électrode de verre, dans ce domaine, avec des tampons contenant eux-mêmes des ions (Na)⁺, en prenant des points très rapprochés et en vérifiant souvent l'étalonnage. Dans ces conditions, on obtient le pH à 0,01 près environ.

Les tampons utilisés ont été préparés à partir de solutions de phosphate disodique 0,1 M et d'acide citrique 0,1 M pour les pH compris entre 8 et 9 de soude et de borate de soude pour les valeurs allant de 9,24 à 12,76. Le pH de ses solutions a été déterminé à l'aide de deux électrodes à hydrogène (les résul-

tats se contrôlant mutuellement) montées également sur l'électromètre à lampe. Les potentiels étaient mesurés par rapport à une électrode à calomel dont le potentiel à 10° était 0v,2520.

Le pH était calculé par la relation classique

$$pH = \frac{E - E_c}{0,000198322 T}$$

où T représente la température absolue,

E_c le potentiel de l'électrode à calomel de référence,

E le potentiel de l'électrode à hydrogène mesuré à environ 0,0001 près.

Ces tampons se sont révélés très stables.

Calcul de la vitesse de décomposition. — Nous définirons la vitesse de décomposition v par la relation

$$v = -\frac{d}{dt}(N_3M) \quad \text{ou } t \text{ est le temps,}$$

puisque la disparition d'une molécule N_3M provoque l'apparition d'un ion $(\overline{OH})$

$$v = \frac{d}{dt}(\overline{OH})$$

d'autre part on a

$$(\overline{H})(\overline{OH}) = 10^{-14}$$

$$\log(\overline{H}) + \log(\overline{OH}) = -14$$

$$\log(\overline{OH}) = pH - 14$$

$$v = \frac{d(\overline{OH})}{dt} = M \frac{dpH}{dt} \quad M = 0,4.$$

La quantité $\frac{dpH}{dt}$ est obtenue en mesurant le coefficient angulaire de la tangente à la courbe $pH = f(t)$.

Les courbes $f(t)$ sont parfaitement reproductibles, deux expériences faites dans les mêmes conditions donnent des courbes $pH = f(t)$ et $v = \varphi(t)$ superposables à toutes les concentrations.

On a :

$$\ln v = \ln \frac{dpH}{dt} + \frac{1}{M}(pH) - \frac{1}{M} 14$$

$$\frac{dv}{v} = \frac{d\left(\frac{dpH}{dt}\right)}{\frac{dpH}{dt}} + \frac{1}{M} dpH$$

$$M = 0,4$$

$$dpH = 0,01.$$

Cette valeur n'est pas constante elle dépend du pH et de la précision avec laquelle on peut mesurer la pente de la courbe $pH = f(t)$.

$$\left(\frac{dpH}{dt}\right)$$

On peut faire que la quantité $\frac{dpH}{dt} < \frac{1}{100}$.

d'autre part, pour les faibles concentrations le maximum de vitesse est atteint pour des valeurs du pH qui ne sont jamais supérieures à 10, on a donc :

$$dpH \sim 0,01$$

au total

$$\frac{dv}{v} = 0,01 + 0,02 = 0,03 \text{ environ.}$$

Pour calculer la vitesse de réaction on peut aussi opérer graphiquement en calculant la concentration en ions ($\overline{OH}$) qui correspond à un certain pH.

On peut tracer la courbe qui donne le nombre de molécules décomposées en fonction du temps, et mesurer la pente de la tangente. Cette méthode plus rapide est moins précise que la précédente, sauf dans le cas où la courbe présente une partie rectiligne s'étendant sur un espace de temps assez long. Dans ce même cas on atteint sensiblement la même précision que par la méthode précédente.

La méthode que nous venons de décrire ne s'applique qu'aux azotures dont la décomposition provoque l'apparition d'une base forte.

On ne peut l'appliquer à l'acide azothydrique car la disparition d'acide coïncide avec l'apparition de certains produits de réaction qui interviennent sur le pH d'une manière que nous ignorons.

MÉTHODE COLORIMÉTRIQUE

Une réaction qualitative extrêmement sensible du groupement (N_3) est la coloration rouge obtenue quand on ajoute du $FeCl_3$. Cette coloration est due à la formation d'azoture ferrique et dure indéfiniment quand la concentration en azoture est supérieure à $\frac{N}{100}$ et quand l'on prend soin d'ajouter du $FeCl_3$ en excès.

Pour les solutions de concentration inférieure à $\frac{N}{1000}$ la coloration diminue en intensité avec le temps, mais cette diminution est très lente et ne gêne pas les mesures. La diminution n'est guère sensible qu'au bout de 24 heures. Il est donc nécessaire de refaire tous les jours les solutions étalon.

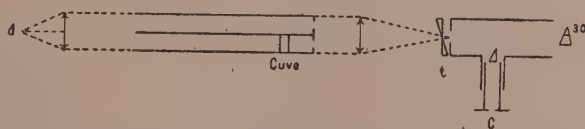


Fig. 3. — Spectrophotomètre Féry.

Cette méthode colorimétrique s'applique également pour le dosage de l'acide azothydrique.

Pour la comparaison des teintes j'ai utilisé deux procédés qui ont d'ailleurs donné sensiblement la même précision. La comparaison directe à l'œil avec une série d'étalons devant un verre dépoli, et le spectrophotomètre de Féry. Le schéma de cet appareil est représenté à la figure 3. Quand on place l'œil en c on voit un champ lumineux divisé en deux pages. En l'absence de cuve on règle l'égalité

des plages pour la longueur d'onde utilisée en agissant sur le tambour t qui règle e déplacement des prismes, puis on place la cuve b contenant une solution colorée correspondant à une concentration déterminée en azoture et on rétablit l'égalité des plages en agissant sur le tambour t . On note l'indication du tambour. En faisant la même opération pour une série d'étalons pour lesquels on connaît la concentration en azoture, on pourra tracer la courbe (concentrations, divisions du tambour). Cette courbe permet alors de déterminer la concentration d'une solution inconnue.

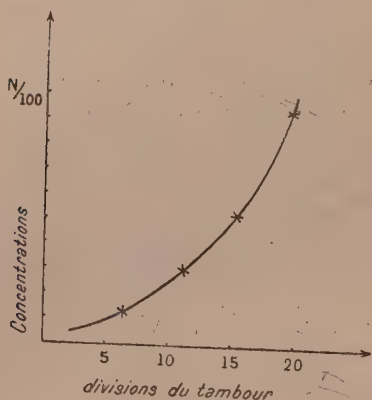


Fig. 4.

Pour chaque solution étalon on a fait une dizaine de mesure et on a pris la valeur moyenne. Les courbes d'étalonnage ont l'allure représentée par la figure 4.

Il est évidemment nécessaire de refaire une telle courbe pour chaque solution de FeCl_3 que l'on utilise, on voit, d'autre part, que l'on a un gros intérêt à ce que le domaine de concentrations que l'on étudie corresponde à la partie de la courbe où la pente est faible car la précision est meilleure. Autrement dit, il faut s'efforcer d'avoir des colorations assez peu vives.

Pour la comparaison à l'œil, j'ai utilisé vingt solutions colorées correspondant à des

concentrations connues entre $\frac{N}{1000}$ et $\frac{N}{10000}$. Avec de l'habitude on peut, en se plaçant toujours dans les mêmes conditions d'éclairement, déterminer la concentration à $\frac{1}{40}$ près d'une façon courante.

La précision sur la vitesse dépend de l'accélération de la réaction. Dans les domaines où la vitesse varie vite avec le temps on est obligé pour la mesurer de prendre de faibles écarts de concentration, il en résulte une erreur relative assez importante ; au contraire, quand la vitesse reste constante pendant un temps assez long l'erreur sur la différence de concentration n'est plus importante, ce qui diminue considérablement l'erreur sur la vitesse.

J'ai comparé les résultats obtenus par la méthode électrométrique et la méthode colorimétrique. On peut obtenir par la méthode colorimétrique des résultats aussi précis que par la méthode électrométrique. Mais il est nécessaire de faire des mesures beaucoup plus nombreuses ce qui rend cette méthode moins avantageuse. Ceci pour des mesures faites sur des portions d'une même solution. Quand on change de solution, même en distillant l'eau exactement de la même façon (même pH, même conductibilité) on observe de légères variations de vitesse. Malgré toutes les précautions prises, je n'ai pu écarter cette erreur.

Réalisation pratique. — *La cuve.* — Les solutions sont contenues dans une cuve en pyrex à faces de quartz afin de permettre le passage du rayonnement

ultra-violet. Cette cuve mesure 4 cm. de diamètre et 7 cm. de profondeur. Elle porte :

1° Une ouverture A destinée à permettre le passage de l'électrode de verre. A cette ouverture A s'adapte un bouchon en pyrex creux dans lequel on peut couler de la paraffine ; la tige de l'électrode est prise dans le bouchon de paraffine ainsi formé.

2° Une tubulure permettant d'introduire dans la cuve un pont pour la mesure du pH.

3° Une tubulure rodée destinée à recevoir un manomètre.

4° Une tubulure portant un bouchon rodé destinée à permettre de faire des prises de liquide au cours de l'expérience.

5° Un robinet de vidange.

Toutes les tubulures portent à leur partie supérieure un renflement permettant de couler de la paraffine de façon à assurer l'étanchéité du vase.

La cuve contient ainsi 100 cm³ de liquide exactement.

Pour les expériences cette cuve est placée dans un thermostat portant deux fenêtres de quartz.

Les solutions placées dans cette cuve sont soumises au rayonnement d'une lampe à vapeur de mercure à basse pression de la Société SCAD fonctionnant sous 15.000 volts et débitant 150 milliampères.

La presque totalité de l'énergie émise l'est par la raie 2537 Å (plus de 96 %) le reste est à peu près complètement émis par la raie de 4. 000 Å dont l'action photochimique sur les solutions est nulle.

On peut pratiquement admettre que l'irradiation est monochromatique de longueur d'onde 2537 Å.

Afin de faire des mesures de rendement quantique, on a placé derrière la cuve une pile thermoélectrique Moll branchée sur un galvanomètre Zernicke sensible à 10⁻¹⁰ ampère. Les détails de la réalisation des mesures de rendement quantique est indiqué plus loin.

Produits utilisés. — L'acide azothydrique a été préparé au laboratoire par action de SO₄H₂ sur N₃Na.

L'azoture de sodium est de l'azoture Rhône-Poulenc. « Pour analyse » tel qu'il est sa pureté est suffisante. L'expérience a en effet montré que les mesures faites à partir d'azoture cristallisé et d'azoture non recristallisé donnent les mêmes résultats.

Les azotures de potassium et de lithium ont été préparés dans ce laboratoire par action de l'azoture de baryum sur les sulfates de potassium ou de lithium. Les solutions ont été faites avec de l'eau bidistillée, la première distillation ayant lieu en présence de permanganate, la seconde en présence de baryte. L'eau obtenue par ce moyen avait une conductibilité de 5.10⁻⁶ et un pH de 7 en moyenne. Quand le pH de l'eau obtenue différait de cette valeur de plus de 0,1 la distillation était refaite.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

1. Vitesse de réaction. — Les mesures ont porté sur les azotures alcalins : N_3Na , N_3K , N_3Li et sur l'acide azothydrique. Dans chaque cas on a tracé les courbes $\text{pH} = f(t)$ et $v = \varphi(t)$. Les mesures ont été faites en fonction des facteurs suivants :

- 1° Concentration ;
- 2° Nature de la surface de la cuve ;
- 3° Rapport de la surface au volume ;
- 4° Température ;
- 5° Intensité lumineuse.

Les courbes $\text{pH} = f(t)$ et $v = \varphi(t)$ dépendent beaucoup des conditions dans lesquelles on opère. Pour plus de clarté, nous diviserons les résultats en trois catégories suivant le domaine de concentrations auquel ils se rapportent.

Le premier groupe comprend les résultats obtenus à haute concentration, le second ceux qui correspondent à des concentrations moyennes, enfin le troisième groupe se rapportera aux mesures à faibles concentrations.

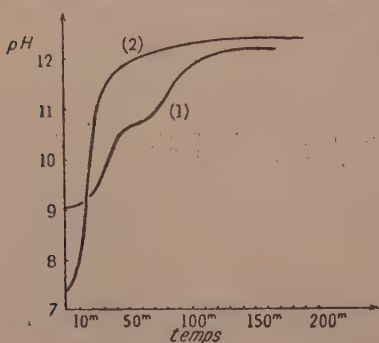


Fig. 5.

Il est impossible de donner des limites fixes à ces diverses catégories car, ainsi qu'on le verra, ces limites dépendent de la cuve. On ne peut, en effet, séparer l'étude en fonction de la concentration de celle de l'homogénéité de la réaction.

CAS DES HAUTES CONCENTRATIONS

De 2,3 N à la saturation, la courbe $\text{pH} = f(t)$ a l'allure de la courbe I fig. (5) ; elle présente une période d'induction, une mon-

tée rapide, un palier suivi d'une nouvelle période de croissance et d'un second palier. La valeur du pH qui correspond aux paliers varie très peu avec la concentration, pour le premier, elle se situe au voisinage de 10,5 avec des variations de quelques dixièmes d'unités de pH ; au second palier, elle est toujours de 11,8.

TABLEAU I

Concentration	1 ^{er} palier	2 ^e palier
	N_3Na	
2,6 N.....	10,5	11,8
2,3 N.....	10,3	11,8
3 N.....	10,6	11,8
4,92 N.....	10,5	11,8
Saturation (7,48 N).....	10,9	11,8
	N_3K	
2,3 N.....	10,5	11,8
2,6 N.....	10,1	11,8
3 N.....	10,8	11,8
Saturation.....	10,7	11,8
	N_3Li	
2,3 N.....	10,5	11,8
Saturation.....	10,8	11,8

Le premier palier est d'autant plus long que la concentration est plus forte. A ces courbes $pH = f(t)$ correspondent des courbes de vitesse $v = \varphi(t)$ ayant l'allure de la courbe (1) (fig. 6) c'est-à-dire présentant deux maxima. La période de latence va en décroissant quand la concentration augmente. Le tableau suivant résume les principales caractéristiques de ces courbes de vitesse aux diverses concentrations.

TABLEAU II

	Vitesse à l'origine (*)	Durée de l'induction (**)	1 ^{er} max.	2 ^e max.
N_3Na				
2,3 N.....	$2,3 \cdot 10^{-7}$	25 ^m	$2,3 \cdot 10^{-5}$	10^{-6}
3 N.....	$3 \cdot 10^{-7}$	25 ^m	$2,5 \cdot 10^{-5}$	
5 N.....	$5 \cdot 10^{-7}$	20 ^m	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$
7,48 N.....	$7,5 \cdot 10^{-7}$	18 ^m	10^{-4}	
N_3K				
2,3 N.....	$2 \cdot 10^{-7}$	25 ^m	$2,3 \cdot 10^{-5}$	10^{-6}
3 N.....	$3 \cdot 10^{-7}$	25 ^m	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$
5 N.....	$5 \cdot 10^{-7}$	25 ^m	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$
7,48 N.....	$7,4 \cdot 10^{-7}$	20 ^m	10^{-4}	—
N_3Li				
2,3.....	$2,3 \cdot 10^{-7}$	28 ^m	$2 \cdot 10^{-5}$	10^{-6}
3 N.....	$3 \cdot 10^{-7}$	25 ^m	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-6}$
7,48.....	$7,5 \cdot 10^{-7}$	18 ^m	10^{-4}	—

Dans ce domaine, les résultats sont indépendants de la cuve utilisée. Les mesures faites dans trois cuves différentes et de même dimensions ont donné les

(*) Nous avons appelé « Vitesse à l'origine » la vitesse moyenne pendant la première minute de la décomposition. Les vitesses sont exprimées en molécules grammes par minute.

(**) Nous avons appelé « durée d'induction » l'abscisse du point d'inflexion.

mêmes résultats. D'autre part, l'adjonction de boules de verres n'a pas modifié les résultats non plus. On peut donc conclure que la réaction est homogène, d'autre part la considération du tableau (II) montre que la vitesse de réaction ne dépend pas du cation. Les courbes $v = v(t)$ correspondant aux divers azotures alcalins sont superposables à la précision des mesures près.

Aucune loi simple n'a pu être établie entre les vitesses maxima et la concentration, par contre si l'on considère les tableaux précédents, on constate immédiatement que la vitesse au voisinage de l'origine est proportionnelle à la concentration.

CAS DE CONCENTRATIONS MOYENNES

Dans ce cas, l'allure des courbes $\text{pH} = f(t)$ et $v = v(t)$ dépend de la nature des parois de la cuve. Deux cuves de même dimension, toutes deux en pyrex, ont donné des résultats différents. La décomposition dans ce domaine de concentration est donc une réaction hétérogène, néanmoins les résultats obtenus peuvent se grouper en deux modes de décomposition :

Le premier mode pour lequel la courbe $\text{pH} = f(t)$ présente deux paliers comme dans le précédent, et le second mode pour lequel cette courbe ne présente plus qu'un seul palier. Ce dernier processus de décomposition a été obtenu avec des cuves ayant subi un recuit de longue durée au moment de la fabrication.

1^{er} Mode de décomposition. — La courbe $\text{pH} = f(t)$ présente deux paliers. Ces paliers, comme dans le cas précédent correspondent, à $\text{pH} = 10,5 \pm 0,5$ et $\text{pH} = 11,8$. Pas plus que pour les hautes concentrations, ce dernier pH ne correspond à la décomposition totale de l'azoture. Le tableau suivant indique la hauteur des paliers de la courbe de pH quand la concentration varie pour les différents azotures.

TABLEAU IV

Concentration	1 ^{er} palier	2 ^e palier
N₃Na		
2 N.....	10,5	11,8
0,1 N.....	10,3	11,8
0,05 N.....	10,5	11,8
0,23 N.....	10,7	11,8
0,01 N.....	10,5	11,8
N₃K		
2 N.....	10,4	11,8
0,1 N.....	10,6	11,8
0,1 N.....	10,3	11,8
N₃Li		
2 N.....	10,4	11,8
0,1 N.....	10,5	11,8
0,01 N.....	10,5	11,8

Comme dans le cas précédent le premier palier est d'autant plus marqué que la concentration est plus forte. Les courbes de vitesse correspondantes sont semblables aux précédentes, c'est-à-dire présentent deux maxima. On trouvera dans le tableau suivant les caractéristiques des courbes.

TABLEAU V

	Vitesse à l'origine (*)	Durée d'induction (**)	1 ^{er} maxima	2 ^e maxima
N ₃ Na				
2 N.....	210 ⁻⁷	25 ^m	210 ⁻⁵	710 ⁻⁴
0,1 N.....	10 ⁻⁸	25 ^m	210 ⁻⁵	310 ⁻⁵
0,05 N.....	510 ⁻⁹	27 ^m	10 ⁻⁵	1,510 ⁻⁵
0,01 N.....	10 ⁻¹⁰	30 ^m	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴
N ₃ K				
2 N.....	210 ⁻⁷	25 ^m	2,210 ⁻⁵	6,910 ⁻⁴
0,1 N.....	10 ⁻⁸	26 ^m	210 ⁻⁵	310 ⁻⁵
0,03 N.....	4,10 ⁻⁹	25 ^m	1,210 ⁻⁵	1,510 ⁻⁵
0,1 N.....	1,110 ⁻¹⁰	30 ^m	0,910 ⁻⁵	1,110 ⁻⁴
N ₃ Li				
2 N.....	2,110 ⁻⁷	25 ^m	210 ⁻⁵	6,810 ⁻⁴
0,1 N.....	10 ⁻⁸	26 ^m	2,110 ⁻⁵	3,10 ⁻⁵
0,05 N.....	4,810 ⁻⁹	25 ^m	10 ⁻⁵	1,710 ⁻⁵
0,01 N.....	10 ⁻¹⁰	30 ^m	1,210 ⁻⁵	10 ⁻⁴

On voit que la vitesse au voisinage du temps 0 croît proportionnellement à la concentration comme dans le cas des hautes concentrations au contraire, la période d'induction qui augmente d'abord avec la concentration passe par un maximum puis décroît.

2^e Mode de décomposition. — La courbe pH = f(t) ne présente plus qu'un seul palier. Ce palier se situe à pH ≈ 12,2 et ne varie pas avec la concentration ainsi que l'indique le tableau suivant :

TABLEAU VI

	Concentration	Palier
N ₃ Na	2 N	12,2
	N	12,1
	0,1 N	12,2
	0,05 N	12,2
	0,01 N	12,3
N ₃ K.	2 N	12,1
	N	12,3
	0,1 N	12,2
	0,05	12,2
	0,01 N	12,2
N ₃ Li	2 N	12,3
	0,1 N	12,1
	0,01 N	12,1

Voir page 13, note 1.

**) » » 13, » 2.

Les courbes de vitesse correspondantes ne présentent plus cette fois qu'un seul maximum et ont l'allure de la courbe (2) fig. 6. Le tableau ci-dessous résume leurs principales caractéristiques.

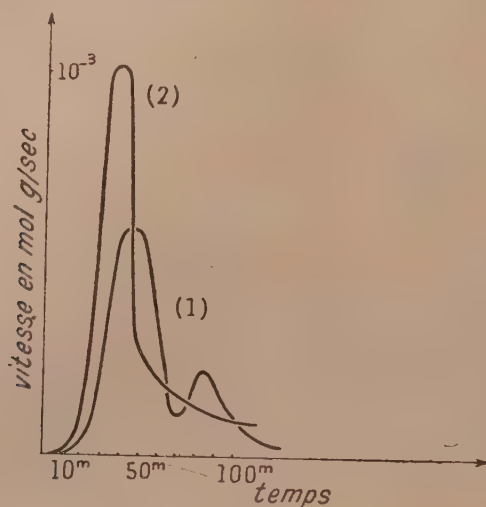


Fig. 6.

TABLEAU VII

	Vitesse à l'origine	Durée d'induction	Maximum
N_3Na			
1,2 N.....	$1,110^{-7}$	20 ^m	810^{-4}
N.....	10^{-7}	20 ^m	510^{-4}
0,1 N.....	10^{-8}	20 ^m	210^{-4}
0,05 N.....	210^{-9}	18 ^m	$1,510^{-4}$
0,01 N.....	10^{-10}	15 ^m	10^{-4}
N_3K			
1,2 N.....	$1,210^{-7}$	20 ^m	910^{-4}
N.....	10^{-7}	20 ^m	610^{-4}
0,1 N.....	10^{-8}	20 ^m	$2,210^{-4}$
0,05 N.....	210^{-9}	18 ^m	$1,510^{-4}$
0,01 N.....	10^{-10}	20 ^m	10^{-4}
N_3Li			
1,2 N.....	10^{-7}	20 ^m	710^{-4}
N.....	10^{-7}	20 ^m	$5,510^{-4}$
0,1 N.....	10^{-8}	20 ^m	310^{-4}
0,01 N.....	10^{-10}	20 ^m	$1,510^{-4}$

On constate que la vitesse à l'origine est encore proportionnelle à la concentration.

Enfin que la vitesse maximum augmente avec la concentration.

Comme dans les autres cas, les résultats sont indépendants du cation. Aucune loi simple n'a pu être établie rendant compte de la courbe de vitesse en fonction de la concentration.

Quand on passe du régime de décomposition à haute concentration à celui à moyenne concentration, nous venons de voir que l'allure des courbes $\text{pH} = f(t)$ et $v = \varphi(t)$ pouvait ou non se modifier. Dans le cas où elle se modifie, cette transformation ne se produit pas brusquement pour une concentration donnée, elle s'établit au contraire progressivement et il existe de ce fait entre les régimes à haute et moyenne concentration, une zone, de 1,2 N jusqu'à 2,3 N, dans laquelle existe un régime que nous allons décrire.

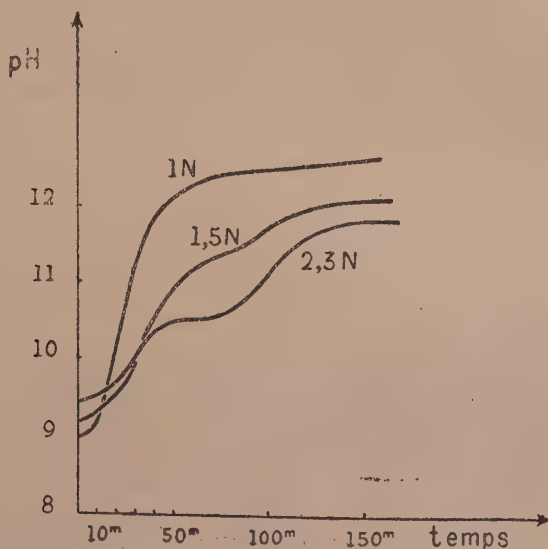


Fig. 7.

Les courbes $\text{pH} = f(t)$ qui pour 1,2 N ne présentent qu'un seul palier à $\text{pH} = 12,2$ se déforment progressivement quand la concentration augmente de manière à faire apparaître un second palier. Ce palier n'a pas un pH fixe avec la concentration, il a d'abord un pH très supérieur à 10,5 (au voisinage de 11,5), puis il s'abaisse quand la concentration augmente et tend vers la valeur de 10,5 qu'il atteint pour une concentration de 2,3 N. Pendant ce temps le palier unique du cas précédent qui était $\text{pH} = 12,2$ s'abaisse et tend vers 11,8.

Le tableau ci-dessous donne les hauteurs des paliers en fonction de la concentration et la figure 7 montre la déformation des courbes $\text{pH} = f(t)$.

Les courbes $v = \varphi(t)$ se déforment également, elles passent progressivement de un à deux maxima, mais le domaine de concentrations dans lequel cette transformation a lieu est beaucoup plus étendu vers les faibles concentrations que le précédent. Il est très difficile de le délimiter nettement car il change avec la cuve. J'ai observé des courbes de vitesse à deux maxima pour la concentration 0,01 N (la courbe $\text{pH} = f(t)$ ne présentant qu'un seul palier).

Ces faits semblent montrer que dans le domaine de concentrations compris approximativement entre 0,01 N et 2,3 N il intervient une réaction hétérogène qui perturbe la réaction de décomposition.

TABLEAU VIII

	1 ^{er} palier	2 ^e palier
N_3Na		
N.....		12,1
1,5 N.....	11,25	11,65
2 N.....	11	11,70
2,3 N.....	10,5	11,75
N_3K		
N.....		12,2
1,5 N.....	11,3	11,6
2 N.....	11,3	11,7
2,3 N.....	10,5	11,6
N_3Li		
N.....		12,2
1,5 N.....	11,25	11,6
2 N.....	11	11,8
2,3 N.....	10,5	11,8

Pour des concentrations supérieures à 2,3 N la réaction perturbatrice se produit dans tous les cas quelle que soit la cuve. Cette réaction compliquant considérablement le phénomène, j'ai cherché à la faire disparaître; pour cela j'ai étudié la décomposition à faible concentration. Si en effet on diminue la concentration on atteint un régime où la courbe $pH = f(t)$ ne présente plus qu'un seul palier et la courbe $v = \varphi(t)$ un seul maximum, la limite entre les deux régimes n'est pas nette et se situe entre $\frac{N}{100}$ et $\frac{N}{1000}$. En dessous de $\frac{N}{1000}$, je n'ai jamais observé de courbes à deux paliers, de même au-dessus de $\frac{N}{100}$ je n'ai jamais observé de courbes se rattachant au régime à faible concentration.

CAS DES FAIBLES CONCENTRATIONS

Avant d'étudier la décomposition dans ce domaine il était nécessaire de savoir si la réaction était ou non homogène. Les expériences faites dans les trois cuves de pyrex qui m'avaient donné des résultats divergents dans le cas de concentrations moyennes m'ont donné des résultats concordants pour les concentrations inférieures à $\frac{N}{1000}$ (fig. 8).

J'ai ensuite étudié l'action de la grandeur de la surface en contact avec la solution.

Dans le cas de réaction en chaînes interrompues à la surface, cette action est en effet très importante. Pour pouvoir faire cette étude, il était nécessaire de faire croître la surface de verre en contact avec la solution dans des proportions très considérables (plusieurs dizaines de fois), il était d'autre part nécessaire, que l'encombrement résultant de cette augmentation de surface soit minimum de

façon à modifier le moins possible le volume. Dans ces conditions, la meilleure méthode est d'utiliser de petites billes de verre, De manière à pouvoir déterminer numériquement l'augmentation de surface, j'ai déterminé statistiquement la surface moyenne d'une boule de verre (en mesurant le diamètre au pied à coulisse

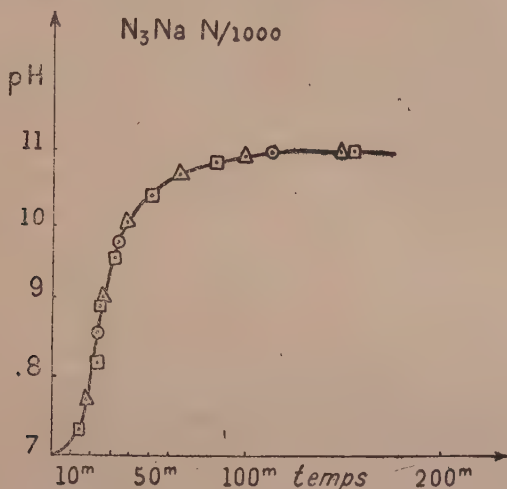


Fig. 8. — $N_3Na \frac{N}{1000}$.

$\triangle$ 1^{re} Cuve.
 $\circ$ 2^e Cuve.
 $\square$ 3^e Cuve.

de 500 d'entre elles et en prenant la moyenne arithmétique). J'ai ensuite déterminé le poids moyen d'une bille en en pesant 1 gramme et en comptant le nombre de billes correspondant. Dans ces conditions je pouvais connaître la surface qui correspondait à un certain poids de billes de verre. J'ai pu ainsi obtenir une augmentation de la surface intérieure de 25 fois la surface initiale qui était de 84 cm². Il m'a été impossible d'aller au delà de ce rapport, au dessus les billes de verre interceptaient la lumière ultra-violette et cela faussait les résultats.

Le tableau suivant donne pour les différents azotures la valeur de la vitesse maxima observée dans chaque cas. On voit que lorsque le rapport $\frac{\text{surface}}{\text{volume}}$ devient 25 fois plus grand, la vitesse diminue très peu, encore cette diminution est-elle due très vraisemblablement à l'absorption d'une partie de la lumière ultra-violette incidente par les billes de verre. On peut donc conclure que la réaction est homogène pour des concentrations inférieures à $\frac{N}{1000}$ et que si l'on est en présence d'une réaction par chaînes interrompues, l'interruption aux parois est faible.

TABLEAU IX

	Concentration	S/V		
		1,5	15	30
N ₃ Na	0,001 N	10 ⁻⁵	10 ⁻⁵	0,710 ⁻⁵
	0,0005 N	2,510 ⁻⁶	2,510 ⁻⁶	1,510 ⁻⁶
	0,0002 N	410 ⁻⁷	410 ⁻⁷	310 ⁻⁷
N ₃ K.....	0,001 N	1,110 ⁻⁵	10 ⁻⁵	0,710 ⁻⁵
	0,0005 N	2,510 ⁻⁶	2,610 ⁻⁶	1,510 ⁻⁶
	0,0002 N	410 ⁻⁷	4,110 ⁻⁷	310 ⁻⁷
N ₃ Li.....	0,001 N	1,210 ⁻⁵	1,210 ⁻⁵	0,910 ⁻⁵
	0,0005 N	2,710 ⁻⁶	2,310 ⁻⁶	1,210 ⁻⁶
	0,0002 N	4,110 ⁻⁷	3,910 ⁻⁷	3,410 ⁻⁷

Ayant ainsi trouvé un domaine de concentrations où le phénomène semble plus simple et où la réaction est toujours homogène, j'ai spécialement étudié la décomposition dans ce cas, c'est-à-dire pour des concentrations inférieures ou égales à $\frac{N}{1.000}$.

Etude des courbes pH = (f(t). — Ces courbes ne présentent plus qu'un seul palier. Si l'on calcule le pH que devrait avoir la solution entièrement décomposée

TABLEAU X

Concentration en azoture	pH maximum expérimental	pH maximum calculé
$\frac{N}{1000}$	11	11
$\frac{0,75 N}{1000}$	10,84	10,8
$\frac{N}{2000}$	10,72	10,70
$\frac{N}{5000}$	10,31	10,31
$\frac{N}{10000}$	10	10
$\frac{0,7 N}{10000}$	9,8	9,84

en admettant que seule la base forte formée contribue à l'établissement du pH on constate que pour toutes les concentrations inférieure ou égales à $\frac{N}{1000}$ la valeur trouvée est égale à celle qui correspond au palier de la courbe du pH, autrement dit, contrairement à ce qui se passe pour les autres cas, dans le régime

à faible concentration le palier correspond à la destruction totale de l'azoture. Ceci laisse à penser que les causes perturbatrices qui intervenaient dans les autres domaines de concentration sont, sinon totalement inexistantes, du moins très atténuées.

Le tableau X indique pour chaque concentration d'azoture la hauteur expérimentale et la hauteur calculée théoriquement du palier.

Etude des courbes $v = \varphi(t)$. — Les courbes de vitesse présentent l'allure de la courbe II (fig. 6), le palier est très marqué et beaucoup plus long que dans les autres cas. Il s'étend sur une dizaine de minutes en moyenne. Cette durée n'est pas indépendante de la concentration et ne varie pas avec elle suivant une loi simple.

Dans ce domaine une relation très simple existe entre la vitesse au palier et la concentration ; cette vitesse est proportionnelle au carré de la concentration. La vitesse au voisinage de l'origine est, comme dans les cas précédents, proportionnelle à la concentration.

Les résultats correspondant aux divers azotures et à l'acide azothydrique sont résumés dans le tableau suivant.

TABLEAU XI

	Concentration C	Latence	Vitesse au palier V_m	$\frac{V_m}{C^2}$	Vitesse moyenne la 1 ^{re} minute V_0	$\frac{V_0}{C}$
N_3Na	$0,710^{-4} N$	35 ^m	$0,510^{-7}$	~ 10	non mesurable	
	$1,10^{-4} N$	30	10^{-7}	10	—	
	$2,10^{-4} N$	33	$4,10^{-7}$	10	—	
	$5,10^{-4} N$	35	$2,510^{-6}$	10	—	
	$7,510^{-4} N$	35	$5,510^{-6}$	10	$0,710^{-10}$	10^{-7}
	$10^{-3} N$	33	10^{-5}	10	10^{-10}	10^{-7}
N_3K	$0,710^{-4} N$	35	$0,510^{-7}$	10	non mesurable	
	$1,10^{-4} N$	35	10^{-7}	10	—	
	$2,10^{-4} N$	36	$4,110^{-7}$	10	—	
	$5,10^{-4} N$	33	$2,510^{-6}$	10	—	
	$7,510^{-4} N$	33	$5,610^{-6}$	10	$0,810^{-10}$	10^{-7}
	$10^{-3} N$	33	$1,110^{-5}$	10	10^{-10}	10^{-7}
N_3Li	$0,710^{-4} N$	35	$0,510^{-7}$	10	non mesurable	
	$1,10^{-4} N$	30	10^{-7}	10	—	
	$2,10^{-4} N$	32	$4,10^{-7}$	10	—	
	$5,10^{-4} N$	33	$2,510^{-6}$	10	—	
	$7,510^{-4} N$	30	$5,510^{-6}$	10	$0,710^{-10}$	10^{-7}
	$10^{-3} N$	35	10^{-5}	10	10^{-10}	10^{-7}
N_3H	$110^{-3} N$		$3,75.10^{-5}$	37,5	$0,910^{-4}$	910^{-2}
	$7,510^{-4} N$		$1,8.10^{-5}$	—	$0,610^{-4}$	810^{-2}
	$510^{-4} N$		$0,8.10^{-5}$	—	$0,510^{-4}$	10^{-1}
	$410^{-4} N$		$0,6.10^{-5}$	—	—	

On voit que la loi de proportionnalité entre la vitesse au palier et le carré de la concentration est très bien vérifiée pour tous les azotures. D'autre part, les résultats correspondant aux divers azotures sont les mêmes, par suite, comme

dans les autres cas, on peut conclure que le phénomène est indépendant du cation. Il est également intéressant de connaître les domaines de pH où se placent les paliers de vitesse. Ces domaines sont indiqués dans le tableau ci-dessous pour chaque concentration.

TABLEAU XII

Concentration	N ₃ Na	N ₃ K	N ₃ LI	Moyenne
0,710 ⁻⁴	8	8,1	8,1	8,1
1,10 ⁻⁴	8,3	8,3	8,3	8,3
2,10 ⁻⁴	8,6	8,6	8,55	8,6
5,10 ⁻⁴	9	9,1	9	9
7,510 ⁻⁴	9	9	9	9
10 ⁻³	9,3	9,3	9,3	9,3

On constate que le pH qui correspond au début du palier de vitesse (indiqué par le tableau précédent) correspond à une très faible quantité de base en solution, donc de produit décomposé.

Dans le tableau suivant on trouve le pourcentage d'azoture décomposé au moment où la vitesse atteint son maximum.

TABLEAU XIII

N ₃ Na	% décomp.	N ₃ K	% décomp.	N ₃ LI	% décomp.
0,710 ⁻⁴	~ 2 %	0,710 ⁻⁴	~ 2 %	0,710 ⁻⁴	~ 2 %
1,10 ⁻⁴	—	1,10 ⁻⁴	—	1,10 ⁻⁴	—
2,10 ⁻⁴	—	2,10 ⁻⁴	—	2,10 ⁻⁴	—
5,10 ⁻⁴	—	5,10 ⁻⁴	—	5,10 ⁻⁴	—
7,510 ⁻⁴	—	7,550 ⁻⁴	—	7,510 ⁻⁴	—
10 ⁻³	—	10 ⁻³	—	10 ⁻³	—

et pour N₃H on a

0,75 10 ⁻⁴	4 %
0,5 10 ⁻⁴	—
10 ⁻⁴	—

Action des produits de réaction. — Nous avons vu qu'en plus de la base MOH la décomposition donnait naissance à un certain nombre de produits secondaires qui ont été identifiés par GLEU. J'ai cherché à savoir dans quelle mesure la présence de ces corps influait sur la vitesse de décomposition. En particulier, leur effet sur la période d'induction était importante à connaître car on attribue souvent à leur influence l'existence d'une période de latence.

J'ai d'abord fait l'expérience suivante :

Ayant décomposé complètement une solution d'azoture $\frac{N}{1000}$; j'ai dilué 20 fois la solution décomposée et avec le liquide obtenu j'ai refait une

solution $\frac{N}{1000}$ en azoturé. Cette dernière contenait donc en plus de l'azoture une certaine quantité de produits de décomposition. En étudiant la photolyse de cette solution, j'ai constaté que l'action des produits secondaires était nulle sur la période d'induction et la valeur de la vitesse au palier, mais la longueur de ce palier est diminuée et la vitesse décroît ensuite beaucoup plus vite que dans le cas normal. Ces résultats sont les mêmes pour toutes les concentrations inférieures à $\frac{N}{1000}$ et ne dépendant pas du cation (fig. 9).

Cette expérience montre que les produits de réaction qui se trouvent en solution *en fin de décomposition* sont sans action sur la période d'induction. Mais on pourrait imaginer l'intervention d'un produit qui, existant au début de la photolyse, se détruirait par la suite. J'ai alors fait l'expérience suivante :

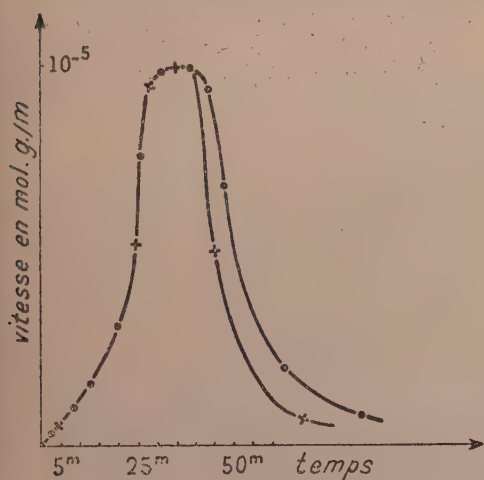


Fig. 9. — Concentration $\frac{N}{1000}$.

- Sans addition de produits de réaction.
- + Avec addition de produits de réaction.

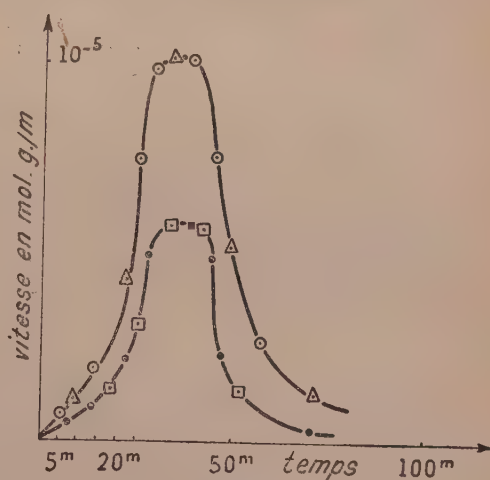


Fig. 10.

- Concentration $\frac{N}{1000}$.
- △ Concentration $\frac{N}{1000}$ avec produit de réaction.
- Concentration $\frac{0,7N}{1000}$.
- Concentration $\frac{0,7N}{1000}$ avec produit de réaction.

J'ai soumis à l'irradiation pendant 5 minutes une solution d'azoture $\frac{N}{2000}$ pendant cette période il s'est formé une certaine quantité de produit inhibiteur, s'il existe. J'ai alors complété la solution à la concentration $\frac{N}{1000}$, sans cesser l'irradiation, en ajoutant un peu de solution concentrée. Puis j'ai étudié la vitesse de décomposition de cette solution $\frac{N}{1000}$ contenant une certaine quantité

de produit inhibiteur s'il existe ; dans ce cas, on devrait observer une diminution de vitesse et par suite une augmentation de la période d'induction (fig. 10). Or, on n'observe rien de semblable.

J'ai opéré pour plusieurs concentrations égales et inférieures à $\frac{N}{1000}$ et avec les différents azotures étudiés en aucun cas je n'ai constaté une modification de la courbe $v = \varphi(t)$.

Dans les expériences précédentes on'a ajouté à la solution, en même temps que les produits secondaires (NH_2OH ; N_2H_4 , H_2O ; NH_4OH), une certaine quantité de base ($NaOH$, $LiOH$, KOH).

Il n'est donc pas prouvé que l'effet constaté soit dû à la seule action des produits secondaires, mais nous verrons (*) plus loin qu'à la concentration où elles se trouvent dans l'expérience présente, les bases fortes sont sans action notable. Par suite, nous avons le droit de conclure à la seule intervention des produits secondaires.

Nous sommes donc amenés à conclure *que l'induction n'est pas due, dans le cas présent, à l'intervention des produits de réaction.*

Action des bases et des sels neutres. — En faisant les expériences précédentes, j'ai remarqué que l'addition de bases déterminait une augmentation de la vitesse de réaction ; on obtient le même résultat avec des sels neutres. J'ai étudié systématiquement le phénomène en suivant la réaction par la méthode colorimétrique. Avec les bases j'ai étudié la vitesse de réaction pour les solutions suivantes.

$$\begin{array}{l}
 N_3Na \frac{N}{1000} \left\{ \begin{array}{l} NaOH \\ KOH \\ LiOH \end{array} \right\} \left\{ \frac{N}{10000}, \frac{N}{1000}, \frac{N}{100}, \frac{N}{10}, N \right. \\
 N_3K \frac{N}{1000} \left\{ \begin{array}{l} NaOH \\ KOH \\ LiOH \end{array} \right\} \left\{ \frac{N}{10000}, \frac{N}{1000}, \frac{N}{100}, \frac{N}{10}, N \right. \\
 N_3Li \frac{N}{1000} \left\{ \begin{array}{l} NaOH \\ KOH \\ LiOH \end{array} \right\} \left\{ \frac{N}{10000}, \frac{N}{1000}, \frac{N}{100}, \frac{N}{10}, N \right. \\
 N_3Na \frac{N}{2000} \left\{ \begin{array}{l} NaOH \\ KOH \\ LiOH \end{array} \right\} \left\{ \frac{N}{10000}, \frac{N}{1000}, \frac{N}{100} \right. \\
 N_3K \frac{N}{2000} \left\{ \begin{array}{l} NaOH \\ KOH \\ LiOH \end{array} \right\} \left\{ \frac{N}{10000}, \frac{N}{1000}, \frac{N}{100} \right. \\
 N_3Li \frac{N}{2000} \left\{ \begin{array}{l} NaOH \\ KOH \\ LiOH \end{array} \right\} \left\{ \frac{N}{10000}, \frac{N}{1000}, \frac{N}{100} \right.
 \end{array}$$

(*) Tableaux XIV, XV, XVI.

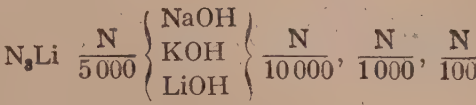
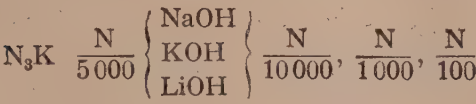
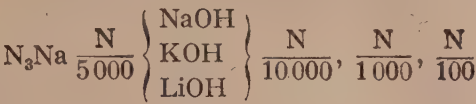


TABLEAU XIV

Concentration en (N ₃) →	0,001 N	0,0005 N	0,0002 N	
C ↓	Vitesse au palier	Vitesse au palier	Vitesse au palier	
N ₃ Na O	10 ⁻⁵	0,310 ⁻⁵	0,04510 ⁻⁵	addition de
$\frac{\text{N}}{10\ 000}$	1,610 ⁻⁵	1,710 ⁻⁵	10 ⁻⁶	
$\frac{\text{N}}{1\ 000}$	3,510 ⁻⁵	3,710 ⁻⁵	310 ⁻⁶	
$\frac{\text{N}}{100}$	6,410 ⁻⁵	5,210 ⁻⁵		
$\frac{\text{N}}{10}$	9,10 ⁻⁵			
N ₃ K O	0,9510 ⁻⁵	0,2510 ⁻⁵	0,0510 ⁻⁵	LiOH C concentration en LiOH
$\frac{\text{N}}{10\ 000}$	1,510 ⁻⁵	1,810 ⁻⁵	1,510 ⁻⁶	
$\frac{\text{N}}{1\ 000}$	3,710 ⁻⁵	3,810 ⁻⁵	3,10 ⁻⁶	
$\frac{\text{N}}{100}$	6,710 ⁻⁵	5,10 ⁻⁵		
$\frac{\text{N}}{10}$	10 ⁻⁴			
N	1,2410 ⁻⁴			
N ₃ Li O	10 ⁻⁵	0,2510 ⁻⁵	0,0410 ⁻⁵	
$\frac{\text{N}}{10\ 000}$	1,510 ⁻⁵	1,610 ⁻⁵	10 ⁻⁶	
$\frac{\text{N}}{1\ 000}$	3,710 ⁻⁵	3,710 ⁻⁶	310 ⁻⁶	
$\frac{\text{N}}{100}$	6,510 ⁻⁵	5,6510 ⁻⁶		
$\frac{\text{N}}{10}$	10 ⁻⁴			
N	1,310 ⁻⁴			

Cette addition de base provoque une importante augmentation du pH des solutions. Si l'on dosait l'azoture en ajoutant simplement du FeCl₃ on provo-

querait la précipitation de l'hydrate de fer. Il est donc nécessaire de neutraliser la base avant d'ajouter du FeCl_3 . Cette neutralisation a été obtenue en ajoutant une goutte d' HCl assez concentré pour que cette addition ne modifie pas la concentration de l'azoture.

L'expérience montre que les courbes $v = \varphi(t)$ sont profondément modifiées. La période de latence est très réduite, le maximum de vitesse est atteint beaucoup plus tôt qu'en absence de base, et d'autant plus vite que la quantité C de la base ajoutée est plus grande la valeur de la vitesse au palier augmente avec C. Dans tous les cas les effets observés sont indépendants du cation (Tableaux XIV, XV, XVI).

TABLEAU XV

Concentration en $(\bar{N}_2) \rightarrow$	0,001 N	0,0005 N	0,0002 N	
C ↓	Vitesse au palier	Vitesse au palier	Vitesse au palier	
$\text{N}_2\text{Na O} \dots\dots\dots$	10^{-5}	$0,2510^{-5}$	$0,0410^{-5}$	
$\frac{10\ 000}{\text{N}} \dots\dots\dots$	$1,510^{-5}$	$1,710^{-5}$	10^{-6}	
$\frac{1\ 000}{\text{N}} \dots\dots\dots$	$3,2510^{-5}$	$3,7510^{-5}$	310^{-6}	
$\frac{100}{\text{N}} \dots\dots\dots$	$6,310^{-5}$	$5,10^{-5}$		
$\frac{10}{\text{N}} \dots\dots\dots$	10^{-4}			
$\text{N} \dots\dots\dots$	$1,310^{-4}$			addition de
$\text{N}_2\text{K O} \dots\dots\dots$	10^{-5}	$0,2510^{-5}$	$0,0410^{-5}$	NaOH
$\frac{10\ 000}{\text{N}} \dots\dots\dots$	$1,510^{-5}$	$1,710^{-5}$	10^{-6}	C
$\frac{1\ 000}{\text{N}} \dots\dots\dots$	$3,410^{-5}$	$3,810^{-5}$	$3,510^{-6}$	concentration
$\frac{100}{\text{N}} \dots\dots\dots$	$6,510^{-5}$	$5,10^{-5}$		en
$\frac{10}{\text{N}} \dots\dots\dots$	10^{-4}			NaOH
$\text{N} \dots\dots\dots$	$1,3510^{-4}$			
$\text{N}_2\text{Li O} \dots\dots\dots$	10^{-5}	$0,2610^{-5}$	$0,0410^{-5}$	
$\frac{10\ 000}{\text{N}} \dots\dots\dots$	$1,5510^{-5}$	$1,510^{-5}$	$1,510^{-6}$	
$\frac{1\ 000}{\text{N}} \dots\dots\dots$	$3,410^{-5}$	$3,710^{-5}$	310^{-6}	
$\frac{100}{\text{N}} \dots\dots\dots$	$6,310^{-5}$	$5,110^{-5}$		
$\frac{10}{\text{N}} \dots\dots\dots$	$1,0810^{-4}$			
$\text{N} \dots\dots\dots$	$1,310^{-4}$			

TABLEAU XVI

Concentration en ($\bar{N}_3$) $\rightarrow$	0,001 N	0,0005 N	0,0002 N	
C $\downarrow$	Vitesse au palier	Vitesse au palier	Vitesse au palier	
$\frac{N_3Na}{N}$ O.....	$1,0510^{-5}$	$0,2510^{-5}$	$0,0410^{-5}$	
$\frac{10\ 000}{N}$	$1,5110^{-5}$	$1,710^{-5}$	10^{-6}	
$\frac{1\ 000}{N}$	$3,710^{-5}$	$3,7510^{-5}$	$3,210^{-6}$	
$\frac{N}{100}$	$6,410^{-5}$	$5,10^{-5}$		
$\frac{N}{10}$	10^{-4}			
$\frac{N}{1}$	$1,310^{-4}$			addition de
$\frac{N_3NK}{N}$ O.....	10^{-5}	$0,2710^{-5}$	$0,0410^{-5}$	
$\frac{10\ 000}{N}$	$1,510^{-5}$	$1,610^{-5}$	10^{-6}	KOH
$\frac{1\ 000}{N}$	$3,710^{-5}$	$3,710^{-5}$	310^{-6}	C
$\frac{N}{100}$	$6,310^{-5}$	$5,10^{-5}$		concentration
$\frac{N}{10}$	$1,210^{-4}$			en
$\frac{N}{1}$	$1,410^{-4}$			KOH
$\frac{N_3Li}{N}$ O.....	$0,9510^{-5}$	$0,2210^{-5}$	$0,0410^{-5}$	
$\frac{10\ 000}{N}$	$1,710^{-5}$	$1,710^{-5}$	$1,510^{-6}$	
$\frac{1\ 000}{N}$	$3,810^{-5}$	$5,710^{-5}$	$3,10^{-6}$	
$\frac{N}{100}$	$6,310^{-5}$	$5,10^{-5}$		
$\frac{N}{10}$	10^{-4}			
$\frac{N}{1}$	$1,310^{-4}$			

On peut penser *a priori* que le phénomène que nous venons de décrire est dû soit à un effet de pH, soit à une variation d'hydrolyse.

Examinons successivement ces hypothèses.

Nous avons vu qu'en l'absence de bases, la vitesse au maximum variait proportionnellement au carré de la concentration. Or, nous verrons plus loin (voir partie théorique) que l'on peut rendre compte de ce fait sans faire intervenir le pH; comme, d'autre part, les pH qui correspondent aux diverses expériences, ne sont pas les mêmes pour les différentes concentrations, on peut conclure que la constante de vitesse ne dépend pas du pH, d'autant plus que c'est pour des concentrations de base qui correspondent à des pH compris dans le domaine précédent (*) que l'on observe la variation de vitesse la plus rapide.

(*) C'est-à-dire le domaine de pH qui correspond aux diverses solutions étudiées.

Supposons maintenant que la variation d'hydrolyse provoque l'augmentation de vitesse constatée. Quand on ajoute de la soude on fait rétrograder l'hydrolyse, autrement dit il disparaît un certain nombre de molécules de N_3H pour que cette disparition détermine une augmentation de vitesse il faudrait que NH_3 se décompose moins vite que l'ion (N_3^-). Or, on constate l'inverse expérimentalement. Nous devons donc rejeter également cette hypothèse. On a d'autre part étudié l'action sur la vitesse de photolyse de l'addition des sels neutres aux solutions étudiées. J'ai ajouté des sulfates et des chlorures (SO_4Na_2 , SO_4K_2 , $NaCl$, KCl)

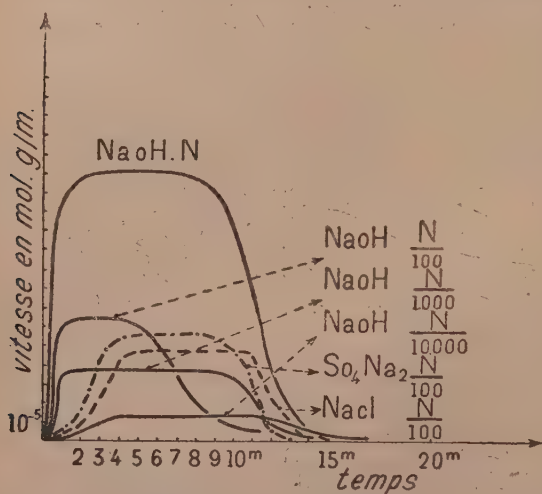


Fig. 11. — $N_3Na \frac{N}{1000}$.

- Addition de $NaOH$.
- - - Addition de SO_4Na_2 .
- - - Addition de $NaCl$.

de manière à réaliser la même force ionique que ci-dessus. J'ai également obtenu avec ce corps des modifications de la courbe $v = \varphi(t)$ semblables qualitativement à celles obtenues avec les bases à même force ionique. Mais les résultats quantitatifs diffèrent suivant que l'on ajoute des sulfates, des chlorures ou des bases.

Ces résultats sont résumés à la figure 11.

Effet de la température.

— L'action de la température est intéressante à connaître; elle permet, en effet, dans le cas où les constantes de vitesse suivent la loi d'Arrhénius

de calculer l'énergie d'activation. Dans ce paragraphe, je n'exposerai que les résultats expérimentaux, le calcul des énergies d'activation sera fait dans la partie théorique, quand certains résultats qui permettent de définir avec plus de précision le processus auquel est attaché l'énergie calculée seront établis.

L'étude de l'effet de la température est rendue difficile en raison de la grande volatilité de l'acide N_3H qui ne permet pas de faire des expériences au-dessus de 37° . Nous devons donc nous limiter au domaine de 0 à 37° , ce qui est beaucoup trop faible pour permettre de mettre en évidence une variation quelconque dans le cas des azotures. Mais pour l'acide azothydrique il n'en va pas de même, et l'on peut mettre en évidence une variation faible, mais nettement en dehors des erreurs d'expériences.

Le tableau suivant donne les variations de vitesse avec la température au voisinage de l'origine et au palier.

La loi d'Arrhénius se trouve vérifiée par la vitesse au palier, d'autre part, l'effet de température est nul pour la vitesse au voisinage du temps zéro; autrement dit, l'énergie d'activation qui correspond au processus initial doit être nulle.

TABLEAU XVII

Température	Concentration	Vitesse moyenne de la 1 ^{re} minute	Vitesse au palier
273	0,001	310 ⁻⁵	310 ⁻⁵
293	0,001	310 ⁻⁵	3,7510 ⁻⁵
309	0,001	310 ⁻⁵	410 ⁻⁵

Effet de la variation de l'intensité lumineuse. — En éloignant la lampe, j'ai fait varier l'intensité lumineuse. J'ai mesuré celle-ci avec une pile thermoélectrique (voir rendement quantique).

On constate que la courbe $v = \varphi(t)$ est considérablement modifiée, la vitesse au palier n'est, par contre, pas sensiblement modifiée ; pour la concentration $\frac{N}{100}$ et quand l'intensité passe de 1 à 1/4, l'ordonnée du palier de vitesse passe de 2,5 10⁻⁵ à 210⁻⁵ environ. En revanche, la vitesse moyenne dans la 1^{re} minute est très diminuée. Le tableau suivant donne les résultats trouvés quand I varie de 1 à 1/4.

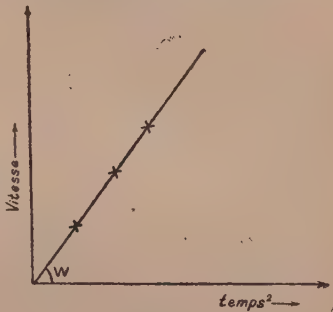


Fig. 12.

TABLEAU XVII

Intensité	Vitesse moyenne de la 1 ^{re} minute	Vitesse au palier
1	10 ⁻¹⁰	2,510 ⁻⁵
1/2	0,3510 ⁻¹⁰	2,510 ⁻⁵
1/4	0,0710 ⁻¹⁰	210 ⁻⁵

Enfin, la période d'induction augmente beaucoup quand l'intensité décroît.

Etude de la période d'induction. — Les mesures de pH pendant cette période sont difficiles car, à partir d'un certain moment, le pH ne reste pas très stable. Ce phénomène cesse d'ailleurs quand le pH atteint 8,5. Cette instabilité ne se reproduit pas au même degré pour chaque expérience, et il a été possible, dans un certain nombre de cas où les mesures ont pu être faites avec assez de précision, d'étudier l'allure que présente la courbe $v = \varphi(t)$ pendant la période d'induction.

Au voisinage de l'origine, dans le cas des azotures, $v = \varphi(t)$ varie sensiblement suivant une parabole dont le sommet est à l'origine et dont la tangente en ce point est l'axe des temps.

$$v = w \times t^2.$$

Le tableau suivant indique les valeurs trouvées pour w dans le cas des azotures.

TABLEAU XVIII

	Vitesse	Temps	$W = \frac{V}{t^2}$
N_2Na 0,001 N	0,810 ⁻⁹ 3,310 ⁻⁹ 7,10 ⁻⁹ 13,10 ⁻⁹ 168,10 ⁻⁹	2 ^m 5 5 ^m 7 ^m 5 10 ^m 17 ^m	0,12910 ⁻⁹ 0,13010 ⁻⁹ 0,12710 ⁻⁹ 0,12810 ⁻⁹ 0,510 ⁻⁹
N_2K 0,001 N.....	0,810 ⁻⁹ 3,310 ⁻⁹ 7,110 ⁻⁹ 13,10 ⁻⁹ 160,10 ⁻⁹	2 ^m 5 5 ^m 7 ^m 5 10 ^m 17 ^m	0,12910 ⁻⁹ 0,12910 ⁻⁹ 0,12910 ⁻⁹ 0,12910 ⁻⁹ 0,410 ⁻⁹
N_2Na 0,01 N	210 ⁻⁸ 410 ⁻⁸ 10 ⁻⁷ 2,410 ⁻⁷	4 ^m 6 ^m 10 ^m 13 ^m	0,12510 ⁻⁸ 0,1110 ⁻⁸ 0,1110 ⁻⁸ 0,1310 ⁻⁸
N_2K 0,01 N.....	2,110 ⁻⁸ 4,10 ⁻⁸ 1,210 ⁻⁷ 2,410 ⁻⁷	4 ^m 6 ^m 10 ^m 13 ^m	0,1310 ⁻⁸ 0,1110 ⁻⁸ 0,1210 ⁻⁸ 0,1210 ⁻⁸

On peut aussi tracer la courbe $v = \varphi(t)$ en partant t en abscisses et v en ordonnées pour des faibles valeurs de t on obtient une droite (fig. 12).

ETUDE DU RENDEMENT QUANTIQUE

L'étude cinétique que nous venons de faire nous a fourni un certain nombre de renseignements qui, joints à ceux que l'on possède déjà sur la décomposition en phase solide et gazeuse, laissent à penser que l'on se trouve en présence d'une décomposition par chaînes. Afin d'obtenir par une autre méthode une vérification de cette hypothèse, j'ai étudié le rendement quantique de la photolyse.

Le rendement quantique R est le rapport du nombre des molécules décomposées pendant l'intervalle du temps ΔT au nombre de photons absorbés pendant le même espace de temps.

Dans le cas des réactions par chaînes on observe généralement des valeurs très grandes pour R . Si, au contraire, la réaction est gênée on observe des valeurs très inférieures à l'unité.

Mesures. — Le principe des mesures est le suivant. On se place en lumière monochromatique, on mesure l'énergie absorbée pendant un certain temps et on transforme cette énergie en photons, ce qui est facile puisque l'on connaît l'énergie du photon de la longueur d'onde utilisée. On mesure pendant le même espace de temps le nombre de molécules décomposées. Le rapport de cette dernière grandeur au nombre de photons absorbés donne le rendement.

Exécution des mesures. — J'ai mesuré l'énergie absorbée par seconde, le

nombre de molécules décomposées en 1 seconde est alors exprimé par la vitesse de réaction (*).

Mesures de l'énergie absorbée. — J'ai utilisé une pile thermo-électrique de Moll branchée sur un galvanomètre Zernicke. La déviation du spot du galvanomètre est proportionnelle à l'énergie qui tombe sur la surface de la pile pendant une seconde.

La pile utilisée était sensible aux variations de température, j'ai dû la placer dans un thermostat portant une fenêtre qui laissait pénétrer le faisceau lumineux. Dans ces conditions les indications fournies par la pile sont parfaitement reproductibles.

La cuve contenant les solutions expérimentées était munie de deux faces de quartz. Derrière la face de sortie et tout contre cette face était placée la pile. La face d'entrée était en quartz dépoli de façon que le champ lumineux soit constant. En plaçant la pile en divers points de ce champ situés à la même distance de la face d'entrée, j'ai vérifié que les indications du galvanomètre étaient bien constantes. D'autre part, en plaçant la pile sur l'axe de la cuve et en faisant varier sa distance à la face d'entrée, les déviations obtenues vérifiaient très bien la loi de l'inverse du carré de la distance (tableau).

TABLEAU XIX

Distance	Dév. du galvan.
20 cm.	30 cm.
50 cm.	4,8 cm.
100 cm.	1,2 cm.
120 cm.	0,8 cm.

La cuve donnait dans les plans perpendiculaires à son axe des images lumineuses circulaires assez nettes sur les bords pour que l'on puisse en mesurer le diamètre avec précision, à condition que l'on se place suffisamment près de la face de sortie. Dans ces conditions, la région perturbée par les phénomènes de diffraction était assez étroite pour que l'on puisse la négliger et admettre que sur la surface de l'image l'éclairement était uniforme. En fait, la pile étant placée tout contre la face de sortie de la cuve, ces conditions étaient réalisées.

La surface de la pile était beaucoup plus faible que celle de l'image de la cuve; pour avoir l'énergie totale sortant de la cuve on multiplie celle qui tombe sur la pile par rapport

$$\frac{\text{Surface image cuve}}{\text{surface pile}} = \frac{S}{s}.$$

Une autre méthode consiste à concentrer à l'aide d'une lentille de quartz toute l'énergie sortant de la cuve sur la pile. Cette méthode était moins commode que la précédente dans le cas présent en raison des appareils utilisés. J'ai vérifié

(*) Calculée en molécules par seconde.

qu'en l'utilisant on obtenait des résultats en bon accord avec ceux de la méthode précédente et j'ai, par la suite, toujours employé cette dernière.

La méthode que nous venons de décrire ne permet pas une mesure en valeur absolue de l'énergie qui tombe sur la face d'entrée de la cuve. En effet, cette cuve est épaisse et les rayons lumineux subissent des multiples réflexions sur la surface, si bien que la cuve se comporte même vide comme un système assez fortement absorbant. Il est donc nécessaire, pour mesurer l'énergie absorbée, d'employer une méthode qui élimine l'absorption de la cuve. On atteint ce but en faisant une première mesure, la cuve ne contenant que de l'eau, et une seconde avec la cuve pleine de la solution étudiée. En faisant la différence de ces mesures on obtient l'énergie absorbée et on élimine l'action de la cuve et du solvant (*).

Nous avons vu que la déviation du spot du galvanomètre était proportionnelle à la puissance reçue par la pile. Pour exprimer cette énergie on doit étalonner la pile thermo-électrique en utilisant une source lumineuse dont on connaît exactement l'énergie lumineuse irradiée par seconde. J'ai, pour faire cet étalonnage, utilisé une lampe de Hefner alimentée à l'acétate d'amyle.

Si I est l'énergie lumineuse donnée par le Hefner à une distance de 1 mètre en le plaçant devant la pile et en mesurant la déviation correspondante du galvanomètre on peut déterminer la quantité d'énergie qui correspond à un déplacement du spot de 1 cm. Pratiquement, j'ai placé la lampe Hefner sur l'axe de la pile aux distances suivantes : 0^m9, 1^m, 1^m10, 1^m20. Les résultats obtenus se contrôlant mutuellement.

Calcul de la puissance correspondant à une déviation de 1 cm. — La puissance totale rayonnée sur une sphère de 1 m. de rayon est pour le Hefner, dans les conditions de l'expérience

$$9,96 \text{ watts} = 9,9610 \text{ ergs/sec.}$$

Ceci par une surface de $4 \pi 10^4 \text{ cm}^2$.

La surface de la pile thermoélectrique est $\pi(1,3)^2$, son rayon étant 1,3 cm. L'énergie tombant sur la pile en une seconde est donc

$$\frac{9,9610 \cdot 10^{-7} \times \pi(1,3)^2}{4 \cdot 10^4} = 4,210^3 \text{ ergs.}$$

Or, dans ces conditions, le spot dévie de 20 cm., la pile étant placée à 1 m. par suite 1 cm. de déviation correspond à une puissance égale à $\frac{4,210^3}{20}$ ergs/sec ou

$$\sigma = 2,110^2 \text{ ergs/sec.}$$

Exprimons cette grandeur en photons.

La longueur d'onde utilisée est 2537 Å, ce qui correspond à une fréquence de $\frac{310^{10}}{253710^{-8}}$ soit

$$\nu = 1,1 \cdot 10^{15}.$$

(*) Les solutions étudiées sont assez diluées pour que l'on puisse négliger la différence entre leur indice de réfraction et celui de l'eau.

La constante de Planck vaut

$$h = 6,55 \cdot 10^{-27}.$$

L'énergie e du photon considéré est donc

$$(6,55 \times 1,1) 10^{-12} \text{ ergs} = 7,210^{-12} \text{ ergs},$$

d'où l'on tire

$$\frac{2,10 \cdot 10^3}{7,210^{-12}}, \text{ soit } \sigma = 0,310^{+14} \text{ photons/sec.}$$

Dès lors soit L_1 la déviation du spot obtenue avec la cuve pleine d'eau, L_2 celle qui correspond au cas où la cuve est remplie avec la solution étudiée, on a évidemment $L_1 > L_2$ et le produit.

$(L_1 - L_2) \frac{S}{s}$ correspond au nombre de photons absorbés.

S étant la surface de l'image donnée par la cuve dans le plan de la pile thermoélectrique et s la surface de la pile on a :

$$S = 20,25 \text{ cm}^2; \quad s = 5,34 \text{ cm}^2$$

$$\frac{S}{s} \simeq 3,7$$

$$\sigma \frac{S}{s} = 3,7 \times 0,310^{14} = 1,11 \cdot 10^{14} \text{ photons/sec.}$$

par suite à une différence de lecture $(L_1 - L_2)$ correspond à une puissance absorbée égale à

$$A = (L_1 - L_2) 1,11 \cdot 10^{14} \text{ photons/sec.}$$

Connaissant d'autre part la vitesse v exprimée en petites molécules par seconde le rapport

$$\frac{v}{A} = \frac{v}{(L_1 - L_2) 1,11 \cdot 10^{14}}$$

nous donne le rendement quantique : R .

Les mesures ont été faites sur les différents azotures étudiés et sur l'acide azothydrique. En raison de la sensibilité de la pile je n'ai pas pu les pousser à des

concentrations inférieures à $\frac{N}{1000}$.

Mais les mesures faites à cette concentration et aux concentrations supérieures permettent, ainsi que nous allons le voir, d'établir nettement le caractère de réaction par chaînes de la photolyse et il n'y a aucune raison d'admettre que ce

caractère ne se conserve pas pour les concentrations inférieures à $\frac{N}{1000}$.

Au cours de la décomposition le rendement quantique n'est pas constant. Si l'on en porte en ordonnées le rendement quantique et le temps en abscisses, on obtient une courbe présentant la même allure que la courbe de vitesse.

Quand on se place dans un domaine de concentration où la courbe $v = \psi(f)$ présente deux maxima, on observe également deux maxima à la courbe $R = \psi(f)$. Le tableau suivant résume les résultats concernant les rendements au début de la réaction et au moment du palier de vitesse.

TABLEAU XX

	Concentration	Rendement au début	Rendement au palier
N_2Na	7,4 N	0,3	210 ⁴
	1,5 N	0,7	2,510 ³
	N	0,7	610 ³
	$\frac{N}{5}$	10 ⁻¹	410 ³
	$\frac{N}{10}$	510 ⁻¹	1,310 ³
	$\frac{N}{100}$	310 ⁻²	210 ⁴
	$\frac{N}{1000}$	10 ⁻³	210 ⁵
N_2K	7,4 N	0,3	210 ⁴
	N	0,6	210 ³
	$\frac{N}{5}$	0,8	210 ³
	$\frac{N}{10}$	210 ⁻²	10 ³
	$\frac{N}{100}$	210 ⁻²	10 ⁴
	$\frac{N}{1000}$	10 ⁻³	1,710 ³
N_2Li	7,4 N	0,3	210 ⁴
	N	0,8	210 ³
	$\frac{N}{5}$	0,6	610 ³
	$\frac{N}{10}$	10 ⁻²	1,510 ³
	$\frac{N}{100}$	210 ⁻²	2,510 ⁴
	$\frac{N}{1000}$	1,510 ⁻²	310 ³

Les très grandes valeurs du rendement au moment du palier de vitesse montrent que la réaction est une réaction par chaînes mais les très faibles valeurs du début de la photolyse indiquent qu'à ce moment la réaction est gênée.

Il en est de même dans le cas de N_3H ainsi qu'on peut s'en rendre compte au tableau suivant.

TABLEAU XXI

Concentration	Rendement au début	Rendement au palier
$\frac{N}{100}$	0,8	10 ⁴
$\frac{N}{1000}$	10 ⁻¹	10 ⁵

ABSORPTION *

Dans le but d'obtenir des renseignements sur le seuil d'activité photochimique des azotures, j'ai étudié l'absorption de ces corps dans la région spectrale correspondant à la lumière utilisée pour provoquer la décomposition. Les mesures ont été faites entre 1900 Å et 3100 Å.

L'absorption étant considérable, j'ai employé une méthode basée sur l'utilisation des comptes photons de R. AUDUBERT (5, b), particulièrement sensible dans l'ultra-violet.

Principe. — Une cellule à gaz P est montée en série avec une très grande résistance, comme dans les compteurs de Geiger-Müller. Les photo-électrons accélérés par le champ électrique ionisent l'atmosphère gazeuse.

Le nombre des décharges est proportionnel à l'intensité lumineuse reçue à condition que cette intensité ne soit ni trop petite ni trop grande. Dans la pratique la cathode est reliée à travers une grande résistance à haute tension (500 à 2000^v), l'anode attaque la grille d'un amplificateur à lampes qui permet d'actionner un compteur téléphonique. Un haut parleur monté en parallèle permet de contrôler le bon fonctionnement du compteur. Les détails de montage sont donnés dans un travail de J. MATTLER (7).

On peut utiliser différentes cathodes (la sensibilité du compteur photo-électrique dépendant d'ailleurs de la nature de cette cathode). Pour le présent travail nous avons uniquement utilisé les cellules à cathode de Cul et atmosphère d'alcool.

Méthode de mesures. — On mesure tout d'abord le nombre de décharges par minute à l'obscurité en faisant porter les mesures sur 5 minutes au moins. On fait ensuite la même mesure en soumettant la cellule à la lumière dont on veut mesurer l'intensité, puis on vérifie que le nombre des décharges à l'obscurité est resté constant pendant les mesures en recommençant la première expérience.

Etant donnée la très haute sensibilité de ces compteurs (quelques photons par cm/sec.) on conçoit que l'on a là le moyen de comparer les intensités lumineuses très différentes et, par suite, de déterminer des coefficients d'absorption même dans le cas où ceux-ci sont très élevés.

REMARQUE. — Quand on n'a pas besoin d'une très grande sensibilité on peut rendre les mesures plus rapides en montant le compteur comme une cellule photo-électrique. J'ai été amené à utiliser un tel montage dans le cas où le spectre étudié évoluait assez rapidement et, de ce fait, ne permettait l'emploi, ni du spectrographe, ni du précédent montage.

Le montage utilisé pour l'étude de l'absorption était le suivant :

La source lumineuse, tube de Chalonge et Lambrey, est placée directement

(*) Cette partie a été faite en collaboration avec VERDIER.

devant la fente d'entrée d'un monochromateur à optique de quartz, devant la fente de sortie est disposée la cuve contenant les solutions et derrière la cuve on place le compteur photo-électrique. J'ai utilisé deux cuves pour faire ces mesures, une cuve à épaisseur variable à faces de quartz pouvant s'écarter de quelques microns à 1 mm. et 1 cuve à faces de quartz distante de 25 mm.

Les solutions étudiées ont toujours été préparées avec de l'eau bidistillée fraîchement bouillie.

Détermination du coefficient d'absorption.— Si I est l'intensité lumineuse incidente, k le coefficient d'absorption et x l'épaisseur, une formule classique donne :

$$I = I_0 e^{-kx}$$

ou

$$\log \frac{I}{I_0} = -kx.$$

Notre but était d'étudier l'absorption due au corps dissous, il était donc nécessaire d'éliminer celle due à la cuve et à l'eau de la solution. Ceci se fait simplement en faisant d'abord une mesure avec la cuve pleine d'eau, ensuite une autre la cuve remplie de solution. Si I_1 et I_2 sont les intensités correspondant respectivement à ces 2 mesures, k_1 et k_2 les coefficients d'absorption, on a d'après la formule du début :

$$(k_1 - k_2)x = \log \frac{I_1}{I_2} = -Hx$$

H étant le coefficient d'absorption du soluté. H varie avec la concentration ; dans le but de vérifier l'application de la loi Beer, dont nous avons calculé les quantités $\frac{H}{c}$ où c est la concentration. Si la loi de Beer s'applique, la grandeur ainsi obtenue doit être indépendante de la concentration. Les résultats obtenus par ce procédé sont très reproductibles à condition que l'on fasse porter les mesures avec le compteur sur une durée de 5 minutes au moins. Des mesures faites à un an d'intervalle, avec des solutions de même concentration, en utilisant un autre monochromateur, une autre source lumineuse, un autre compteur photoélectrique du même type ont donné des résultats absolument identiques.

Dans le but de contrôler les résultats obtenus, j'ai aussi employé la méthode spectrophotographique classique. La source était encore un chalonge et l'appareil dispersif un spectrographe de Féry à optique de quartz. Les résultats ainsi obtenus ne concordaient pas avec les précédents. Pensant alors intuitivement que ces écarts étaient dus à l'influence de la lumière incidente, j'ai modifié le premier montage de façon à réaliser les mêmes conditions d'éclairement que dans un spectrographe, c'est-à-dire qu'au lieu de placer la cuve derrière le monochromateur je l'ai placée devant la fente d'entrée, immédiatement après le chalonge. Dans ces conditions, la cuve était éclairée en lumière composée comme c'est le cas dans la méthode photographique habituelle.

Les résultats que j'ai alors obtenus ont été en bon accord avec ceux de la

méthode spectrophotographique et entièrement différents, à partir de 3000 Å et vers les courtes longueurs d'onde, de ceux obtenus en éclairant en lumière monochromatique (fig. 13).

On voit que certaines longueurs d'ondes de la lumière composée provenant du chalonge sont susceptibles d'avoir sur les azotures une action qui entraîne une modification du spectre d'absorption. Il est à noter que ce phénomène n'est pas dû à un début de décomposition, en effet, en recommençant plusieurs fois les mesures à divers instants on ne constate aucune évolution du spectre. Or, s'il y avait décomposition, le spectre devrait se trouver d'autant plus modifié que la décomposition est plus avancée; les mesures ont porté sur des solutions d'azotures de sodium de potassium et de lithium ainsi que d'acide azothydrique. Dans ce dernier cas il a été impossible de faire des mesures en lumière composée, l'acide se décomposant. En remplaçant la cuve derrière le monochromateur et en ouvrant largement les fentes, de manière à augmenter l'intensité lumineuse qui tombe sur la cuve, on a pu déterminer le seuil de décomposition photochimique.

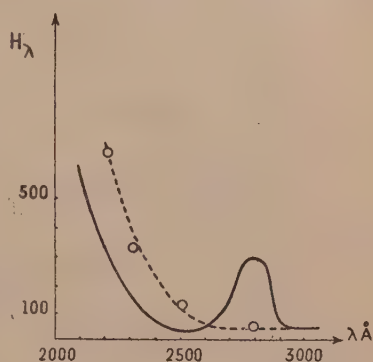


Fig. 13. — N_3Na , 0,0005 $\frac{N}{1000}$.

--- Lumière composée.
○ Spectrographie.
— Lumière monochromatique.

Pour cela on a éclairé la cuve avec diverses longueurs d'ondes de plus en plus grandes. Pour chaque longueur d'onde on a suivi la variation du coefficient d'absorption avec le temps (la cuve étant constamment soumise au rayonnement) et on a pris comme seuil la longueur d'onde à partir de laquelle il a été impossible d'observer une telle variation du coefficient d'absorption. On trouve ainsi que le seuil se situe à 2550 ± 50 Å. Avec les azotures une telle mesure est impossible la période de latence augmente beaucoup quand l'intensité lumineuse décroît, c'est ce qui explique la possibilité de faire des mesures en lumière composée. Dans les conditions de l'expérience la période de latence atteint sans doute plusieurs heures.

Avec l'acide azothydrique, la période de latence n'est que peu modifiée par l'intensité incidente.

Ces résultats montrent (Tableau XXII) :

1° Que l'absorption ne dépend pas du cation dans le cas des azotures, par conséquent la particule absorbante est l'ion (N_3).

2° Le coefficient d'absorption H passe par un minimum situé entre 2450 Å et 2550 Å suivant la concentration. Ce minimum se déplace vers les grandes longueurs d'ondes pour les solutions d'azoture, et en sens inverse pour les solutions d'acide azothydrique.

3° Les courbes $H = f(C)$, C étant la concentration, ne sont pas des droites ainsi qu'elles devraient l'être si la loi Beer s'appliquait.

Si l'on trace les lignes isochromatiques donnant la constante H en fonction

de la concentration, on constate que ces lignes se groupent par leur allure en deux faisceaux distincts, celui comprenant les lignes se rapportant aux longueurs d'ondes supérieures à 2550 Å et celui comprenant les lignes ayant trait aux longueurs d'ondes plus faibles. Cette classification est valable aussi bien pour les azotures que pour l'acide azothydrique.

La figure 14 représente ces faisceaux.

J'ai enfin étudié les spectres obtenus avec des solutions d'acide N_3H neutralisées dans certaines proportions :

$$\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4} \text{ neutralisés}\right).$$

On passe progressivement de l'absorption de NH_3 à celle de N_3Na .

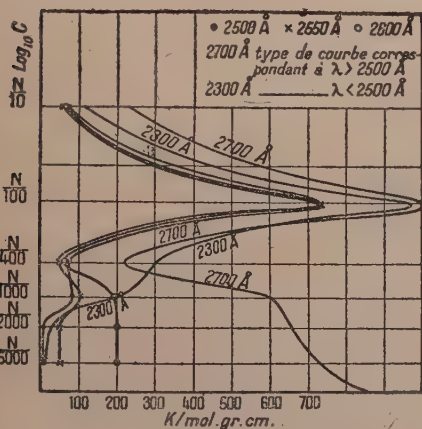


Fig. 14.

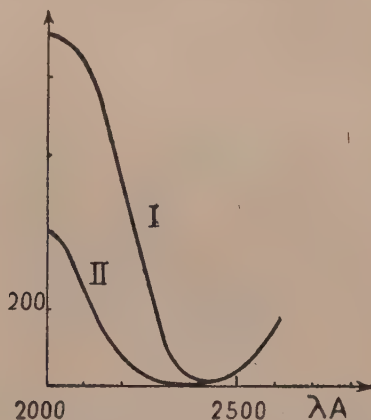


Fig. 15. — N_3Na, N_3K, N_3Li . $\frac{N}{5.000}$.

I 2 Monochromateurs.

II 1 Monochromateur.

J'ai cherché à interpréter ces résultats en admettant que chaque molécule ou ion en solution absorbait et que les concentrations étaient déterminées par l'hydrolyse. Les calculs faits sur cette base ne conduisent pas à une représentation exacte du phénomène. Le fait que la loi Beer ne s'applique pas, ne s'explique donc pas uniquement par l'hydrolyse.

J'ai ensuite cherché à me rendre compte si aucune lumière n'était réémise par la solution elle-même, pour cela j'ai utilisé le dispositif suivant :

La cuve était toujours placée derrière le monochromateur, mais au lieu de mettre le compteur photo-électrique directement derrière la cuve, j'intercalais entre les deux un second monochromateur. En réglant les deux monochromateurs sur la même longueur d'onde, le compteur décelait un rayonnement et on pouvait faire des mesures d'absorption.

Des mesures faites avec de l'eau pure me donnèrent le même résultat que celui obtenu avec un seul monochromateur, mais avec de l'azoture, les résultats obtenus étaient différents à partir d'une certaine longueur d'onde. Ces résultats

ne dépendent pas du cation, comme dans le précédent cas; d'autre part, le phénomène se produit aussi pour l'acide azothydrique, enfin dans ce cas l'acide absorbe également plus que l'azoture. Les figures 15, 16, 17 représentent les résultats obtenus.

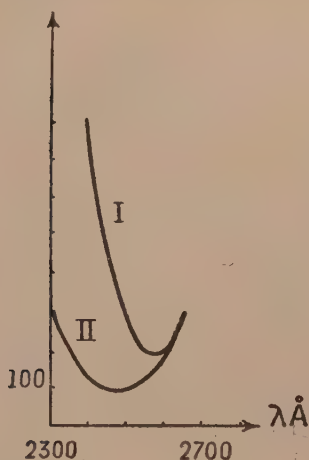


Fig. 16. — N_3Na , N_3K , N_3Li . $\frac{\text{N}}{1000}$.

I 2 Monochromateurs.
II 1 Monochromateur.

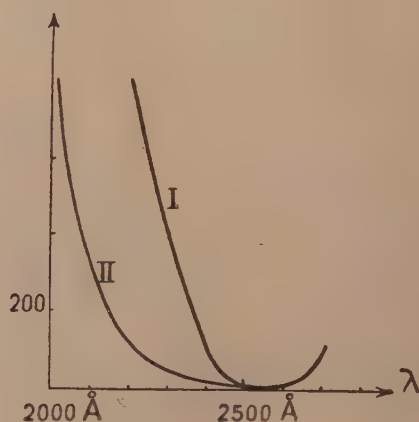


Fig. 17. — N_3H . $\frac{\text{N}}{1000}$.

I 2 Monochromateurs.
II 1 Monochromateur.

Si on laisse le premier monochromateur sur une longueur d'onde fixe et que l'on règle l'autre sur diverses longueurs d'ondes on peut espérer, le phénomène précédent étant évidemment dû à une réémission, caractériser la longueur d'onde réémise, malheureusement, l'intensité est trop faible et je n'ai pu obtenir aucun résultat certain en dépit de la haute sensibilité des compteurs utilisés.

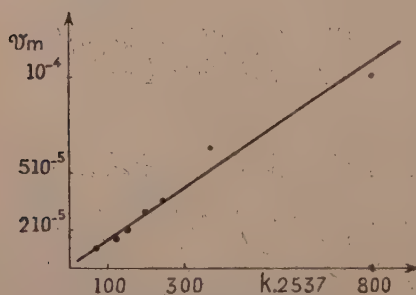


Fig. 18.

ajoutée et que cette augmentation est parallèle à celle de la vitesse v_m . Si l'on trace la courbe $v_m = f(k_{2537})$. (v_m vitesse maxima, k_{2537} coefficient d'absorption calculé en éliminant l'absorption due à l'azoture non additionné de base) on trouve une droite (fig. 18).

J'ai enfin mesuré l'absorption des solutions d'azoture additionnées de base qui ont été précédemment étudiées (voir page 24).

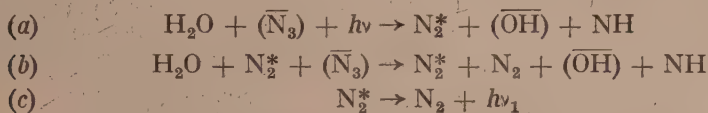
On constate que le coefficient d'absorption croît avec la quantité de base

INTERPRÉTATION THÉORIQUE

Nous avons vu au chapitre I que les travaux effectués dans ce laboratoire, tendent à prouver que la décomposition se fait par l'intermédiaire d'azote activé électroniquement N_2^* et que R. AUDUBERT a proposé pour la thermolyse des azotures solides et l'électrolyse le processus :



J'ai pensé qu'un processus semblable pouvait intervenir en solution. Les grandes valeurs du rendement quantique que l'on observe indiquent en effet que l'on est en présence d'une réaction en chaîne, cette réaction étant toutefois gênée ou retardée au début, ainsi que le montrent les très faibles rendements correspondant à cette période. Nous reviendrons sur ce fait et admettons provisoirement le processus :



qui rend compte :

1° Du fait que la vitesse de décomposition ne dépend pas du cation ;
 2° De l'apparition d'un ion $(\overline{OH})$ quand un $(\overline{N}_3)$ disparaît ;
 3° De la formation du groupement (NH) signalée comme extrêmement probable par tous les auteurs ayant étudié au point de vue chimique la décomposition. Ces radicaux peuvent ensuite réagir entre eux et sur l'eau pour donner l'ammoniaque, l'hydroxylamine et l'hydrazine qui, d'après GLEU, constituent les produits de décomposition ;

4° Du dégagement gazeux d'azote qui accompagne toujours la photolyse. Ecrivons la cinétique de la réaction :

Soient

N' le nombre de N_2^* au temps t
 N le nombre de N_2 au temps t
 n le nombre de $(\overline{N}_3)$ au temps t .

La réaction $a)$ a une vitesse proportionnelle à n et à l'intensité de la lumière incidente.

$$v_1 = nu.$$

La vitesse de la réaction *b*) est proportionnelle à la concentration en N_2 et à celle de $(\bar{N}_3)$ on a

$$V_2 = \alpha N' n.$$

Enfin le processus *c*) possède une vitesse proportionnelle à la concentration en N_2 .

$$v_3 = \gamma N'$$

Remarquons que l'on a

$$(1) \quad N' + N + n = n_0; \quad n_0 \text{ désignant le nombre de } (\bar{N}_3) \text{ au temps } 0.$$

Dans ces conditions on a :

$$(2) \quad \frac{dN'}{dt} = nu - \gamma N' + \alpha n N' - \alpha n N'$$

$$(3) \quad \frac{dN}{dt} = n N' + \gamma N'$$

$$(4) \quad \frac{dn}{dt} = -nu - \alpha n N'$$

mais l'équation (3) découle de la relation (1) et n'apporte rien.

Nous avons donc à résoudre le système constitué par les équations (1) (2) et (4). Cela nous conduit à des équations différentielles non linéaires et à coefficients variables que l'on ne sait pas résoudre. On peut néanmoins obtenir une solution extrêmement approchée de ce système, si l'on remarque que le maximum de vitesse est atteint alors que la quantité de produit décomposé est négligeable (*). Dans ces conditions on peut légitimement supposer n constant et égal à la concentration initiale n_0 . Le système à résoudre se simplifie alors beaucoup et devient :

$$(5) \quad \frac{dN'}{dt} = n_0 u - \gamma N'$$

$$(6) \quad \frac{dn}{dt} = -n_0 u - \alpha n_0 N'$$

(5) s'intègre directement et donne

$$(7) \quad N' = \frac{n_0 u}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t})$$

et

$$v = -\frac{dn}{dt} = \frac{dN}{dt} + \frac{dN'}{dt}, \text{ soit}$$

$$(8) \quad v = n_0 u + \frac{\alpha n_0^2 u}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t})$$

On voit que pour $t = 0$,

$$v = n_0 u$$

et que pour $t = \infty$

$$v = \frac{\alpha n_0^2 u}{\gamma} + n_0 u \neq \frac{\alpha n_0^2 u}{\gamma}$$

si $n_0 u$ est négligeable devant $\frac{\alpha n_0^2 u}{\gamma}$. Ce résultat est en bon accord avec l'expérience au début de la réaction et au palier de vitesse.

(*) Tableau XIII.

La formule 8 se prête bien au calcul des constantes α , γ et u . La mesure de la vitesse à l'origine donne u si l'on connaît n_0 . Celle de la vitesse au palier donne le rapport $\frac{\alpha}{\gamma}$ dans les mêmes conditions, enfin le rapport $\frac{I_1 I_2}{I_3 I_4} = e^{\gamma(t_2 - t_1)}$ permet

d'obtenir γ . Ayant γ et $\frac{\alpha}{\gamma}$ on tire de suite α .

Toutefois, ainsi que l'on peut s'en rendre compte sur la figure (19), la courbe théorique (traits pleins) et la courbe expérimentale (traits interrompus) ne coïncident bien qu'au voisinage du palier. C'est donc dans cette région que l'on devra choisir les segments. ($I_1 I_2$), ($I_3 I_4$).

Or, dans ce domaine, la précision sur la longueur de ces segments est assez faible car ils sont courts ; par suite l'erreur sur γ sera assez forte.

Les tableaux suivants indiquent les valeurs trouvées pour les constantes de N_3H et des différents azotures étudiés.

Détermination de u .

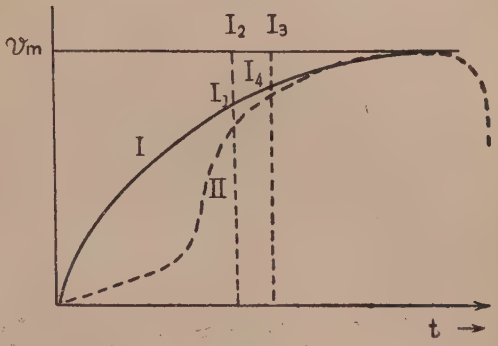


Fig. 19.

--- Courbe expérimentale.
— Courbe théorique.

	Concentration	Vitesse à l'origine	$u = \frac{v_0}{n_0}$	Moyenne	Moyenne générale
N_3Na	7,4 N	$6,710^{-7}$	$0,910^{-7}$	$1,0510^{-7}$	
	4,92 N	$4,910^{-7}$	10^{-7}		
	3 N	$3,310^{-7}$	$1,110^{-7}$		
	2,6 N	$2,610^{-7}$	10^{-7}		
	2,3 N	$2,310^{-7}$	10^{-7}		
	N	$0,910^{-7}$	$0,910^{-7}$		
	0,1 N	$0,110^{-7}$	10^{-7}		
	0,01 N	$0,01210^{-7}$	$1,210^{-7}$		
	0,001 N	$0,00110^{-7}$	10^{-7}		
N_3K	7,4 N	710^{-7}	$0,9510^{-7}$	$0,99510^{-7}$	$1,0310^{-7}$
	5 N	510^{-7}	10^{-7}		
	2 N	$2,210^{-7}$	$1,110^{-7}$		
	N	10^{-7}	10^{-7}		
	0,1 N	$0,0910^{-7}$	$0,910^{-7}$		
	0,01 N	$0,0110^{-7}$	10^{-7}		
	0,001 N	$0,00110^{-7}$	10^{-7}		
N_3Li	7,4 N	$7,310^{-7}$	10^{-7}	$1,0510^{-7}$	
	5 N	$5,10^{-7}$	10^{-7}		
	N	$1,310^{-7}$	$1,310^{-7}$		
	0,1 N	$0,110^{-7}$	10^{-7}		
	0,01 N	$0,0110^{-7}$	10^{-7}		
	0,001 N	$0,00110^{-7}$	10^{-7}		

Calcul de γ . — Les valeurs de γ calculées par cette méthode ne sont pas très précises, car des erreurs relativement faibles sur la vitesse entraînent des erreurs importantes sur γ . Par suite, on ne peut qu'espérer obtenir un ordre de grandeur. On trouve ainsi $\gamma \simeq 0,4$.

Les valeurs obtenues aux diverses concentrations conduisent toutes à cette moyenne.

III. Calcul de $\frac{\alpha}{\gamma}$, $\frac{\alpha}{\gamma} = \frac{v_m}{n_0^2 u} = p$.

Concentration $\rightarrow$	0,001 N	0,00075 N	0,0005 N	0,0002 N	0,0001 N
N_2Na	10^8	$1,210^8$	$0,910^8$	10^8	$1,310^8$
N_2K	$1,110^8$	10^8	10^8	$0,710^8$	$1,210^8$
N_2Li	$1,110^8$	10^8	10^8	$0,910^8$	$0,910^8$

IV. Calcul de $\alpha = p\gamma$, $\gamma = 0,4$.

Concentration $\rightarrow$	0,001 N	0,00075 N	0,0005 N	0,0002 N	0,0001 N
N_2Na	$0,410^8$	$0,4810^8$	$0,3610^8$	$0,410^8$	$0,5210^8$
N_2K	$0,4410^8$	$0,410^8$	$0,410^8$	$0,3810^8$	$0,4810^8$
N_2Li	$0,4410^8$	10^8	$0,410^8$	$0,3610^8$	$0,3610^8$

Il ne s'agit encore ici que d'un ordre de grandeur; le calcul ayant été fait à partir de v .

Résultats relatifs à N_3H .

I. *Calcul de u .* — On a

Concentration	Vitesse moyenne dans la 1 ^{re} minute
$\frac{N}{1000}$	310^{-6}
$\frac{0,7N}{1000}$	210^{-6}
$\frac{0,5N}{1000}$	$1,510^{-6}$

et $u = \frac{v_0}{n_0}$, on trouve

Concentration	Valeur de u
$\frac{N}{1000}$	310^{-3}
$\frac{0,7N}{1000}$	$2 \cdot 810^{-3}$
$\frac{0,5N}{1000}$	310^{-3}

} $2,910^{-3}$

II. Calcul de γ . — On trouve le même ordre de grandeur que dans le cas précédent soit : $\gamma = 0,4$.

III. Calcul de $\frac{\alpha}{\gamma}$.

Concentration	$\frac{\alpha}{\gamma}$
$\frac{N}{1000}$	1,310 ⁴
$\frac{0,7N}{1000}$	1,310 ⁴
$\frac{0,5N}{1000}$	1,410 ⁴

IV. D'où α

$\frac{N}{1000}$	0,5210 ⁴
$\frac{0,7N}{1000}$	0,5210 ⁴
$\frac{1000}{0,5N}$	0,5610 ⁴ .

REMARQUE. — A partir de γ on peut calculer la vie moyenne de N_2^* .

On trouve

$$\tau = \frac{1}{\gamma} = 2,5 \text{ minutes}$$

ce qui est trop grand si l'on considère que R. AUDUBERT a trouvé, en phase gazeuse une vie moyenne de l'ordre de $2,5 \cdot 10^{-5}$ seconde. On pourrait penser *a priori* qu'en solution la vie moyenne de N_2^* devrait être plus faible qu'en phase gazeuse.

En résumé : ce calcul rend donc bien compte de l'allure de la courbe $v = \varphi(t)$ à partir d'un certain temps t , et du fait qu'au départ la réaction est du premier ordre, alors qu'au maximum elle est d'ordre 2; mais il ne rend compte ni de la période de latence ni de la diminution de vitesse qui suit le palier. D'autre part, s'il justifie les grandes valeurs du rendement quantique au maximum de vitesse, il montre qu'au départ le rendement devrait être 1, or on trouve expérimentalement qu'il est nul. Enfin la valeur de γ qu'il fournit semble trop faible.

Remarquons qu'il est normal que la période de décroissance de la vitesse qui fait suite au palier ne soit pas rendue par ce calcul, nous avons en effet admis que n restait constamment égal à n_0 .

Pour rendre la seconde partie de la courbe admettons suivant l'approximation classique, qu'au bout d'un certain temps, il s'établit une concentration constante en $(N_2)^*$ donc que l'on a $\frac{dN'}{dt} = 0$.

Le système à résoudre devient alors

$$(9) \quad 0 = nu - \gamma N'$$

$$(10) \quad \frac{dn}{dt} = nu - \alpha n N'$$

(9) donne

$$(11) \quad N' = \frac{nu}{\gamma}$$

et (10) devient

$$\frac{\gamma dn}{\alpha n^2 u + nu} = - dt$$

soit

$$\frac{\gamma dn}{nu} - \frac{\gamma \alpha n}{u(\alpha n + u)} = - dt$$

soit

$$\frac{1}{u} \ln H \cdot \frac{n}{\alpha n + \gamma} = - t.$$

H = Constante, d'où

$$(12) \quad n = \frac{\gamma e^{-ut}}{H - \gamma e^{-ut}}.$$

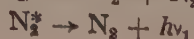
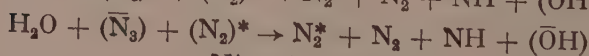
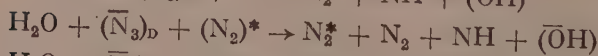
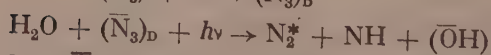
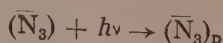
La détermination de H est impossible car on ignore l'instant auquel on peut considérer que $\frac{dN}{dt} = 0$.

Cette formule rend compte de l'allure décroissante de la vitesse après le maximum à condition que l'on se place en des points auxquels correspondent d'assez grandes valeurs du temps.

Toutefois nous verrons plus loin que les produits de réactions agissent sur la vitesse dans ce domaine ce qui introduit des perturbations dans l'allure de la courbe.

Pour expliquer la période de latence, il est nécessaire de faire une autre hypothèse. On pourrait tout d'abord admettre l'intervention des produits de réaction comme inhibiteurs, or nous avons vu précédemment que cette action était nulle, même dans le cas où un produit intermédiaire se détruisant ensuite déterminerait le phénomène, d'autre part, une dégénérescence des chaînes qui pourrait expliquer un point d'inflexion, ne peut rendre compte des rendements quantiques nuls que l'on rencontre au départ. Il reste donc l'hypothèse qui consiste à admettre que l'ion $(\bar{N}_3)$ en solution n'est pas directement décomposable par le rayonnement utilisé et qu'il lui faut subir une transformation préalable qui l'amène à la forme $(\bar{N}_3)_D$ directement décomposable ; cette transformation se faisant sous l'influence du rayonnement.

Admettons donc le processus :



e) coefficient de vitesse k_1

f) — — — u

g) — — — α_1

h) — — — α_2

i) — — — γ

Soit x la concentration en $(\bar{N}_3)_D$ on a alors les équations

$$(13) \quad \frac{dx}{dt} = k_1[(n_0 - x) - N - N'] - xu - \alpha_1 x N'$$

$$(14) \quad \frac{dN'}{dt} = xu - \gamma N'$$

$$(15) \quad -v = \frac{dn}{dt} = -xu - \alpha_1 x N' - \alpha_2 (n_0 - x) N' = -xu - x N' (\alpha_2 - \alpha_1) - \alpha_2 n_0 N'.$$

Au début de la décomposition on peut négliger N et N' ainsi que le terme en xN' ; par suite le système précédent s'écrit :

$$(13') \quad \frac{dx}{dt} = k_1(n_0 - x) - xu$$

$$(14') \quad \frac{dN'}{dt} = xu - \gamma N'$$

$$(15') \quad -v = \frac{dn}{dt} = xu(\alpha_1 - \alpha_2) + xN' - \alpha_2 n_0 N'.$$

Ce système s'intègre alors facilement et on obtient

$$(16) \quad x = \frac{k_1 n_0 (1 - e^{-(k_1 + u)t})}{k_1 + u}$$

$$(17) \quad N' = \frac{k_1 n_0 u}{k_1 + u} + \frac{k_1 n_0 u}{(k_1 + u)(k_1 + u - \gamma)} e^{-(k_1 + u)t} - \frac{k_1 n_0 u}{(k_1 + u - \gamma)} e^{-\gamma t}$$

$$(18) \quad \left\{ \begin{aligned} v = -\frac{dn}{dt} &= \frac{k_1 n_0 u}{k_1 + u} (1 - e^{-(k_1 + u)t}) + \frac{k_1 \alpha_2 n_0^2 u}{(k_1 + u)\gamma} - \frac{k_1 \alpha_2 n_0 u e^{-\gamma t}}{(k_1 + u - \gamma)} \\ &+ \frac{k_1 \alpha_2 n_0^2 u e^{-(k_1 + u)t}}{(k_1 + u)(k_1 + u - \gamma)} + \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)}{k_1 + u} \cdot k_1 n_0 (1 - e^{-(k_1 + u)t}) \left[\frac{k_1 n_0 u}{\gamma(k_1 + u)} \right. \\ &\left. - \frac{k_1 n_0 u}{(k_1 + u - \gamma)\gamma} e^{-\gamma t} + \frac{k_1 n_0 u}{(k_1 + u)(k_1 + u - \gamma)} e^{-(k_1 + u)t} \right], \end{aligned} \right.$$

en tenant compte des conditions initiales

$$x = 0 \quad N' = 0 \quad \frac{dN'}{dt} = 0 \quad \text{en } t = 0.$$

Cette formule 18 fait apparaître une nouvelle fonction exponentielle dont l'exposant est $-(k_1 + u)$; on conçoit alors, si $\gamma > k_1 + u$ qu'elle va pouvoir permettre de lever la contradiction qui existait dans la théorie précédente entre la valeur de γ et la valeur de la vie moyenne de N_2^* . L'exposant déterminé dans le cas précédent était vraisemblablement $(k_1 + u)$ et non γ et il n'est pas inquiétant de trouver $(k_1 + u) = 0,4$.

Etude de cette formule au voisinage de l'origine.

a) Le développement en série au voisinage de l'origine donne

$$(19) \quad v = n_0 u k_1 t + t^2 \left[\frac{k_1 \alpha_2 n_0^2 u}{2} - (k_1 + u) k_1 n_0 u \right],$$

qui rend bien compte du fait que pour t petit la réaction est du premier ordre ; d'ailleurs cette dernière formule nous permet, connaissant la vitesse au voisinage de l'origine et la concentration d'obtenir $k_1 u$.

Ayant d'autre part $k_1 + u$ on peut connaître k_1 et u . Or on a

$$\begin{aligned} k_1 u &\simeq 10^{-7}, \\ k_1 + u &\simeq 0,4 \end{aligned}$$

d'où il résulte :

$$\begin{aligned} u &\simeq 0,4 & \text{ou de} & & 2,5 \cdot 10^{-7} \\ k_1 &\simeq 2,5 \cdot 10^{-7} & \text{ou de} & & 0,4 \end{aligned}$$

Il n'est pas possible de préciser davantage.

b) Si l'on considère d'autre part la formule 18 et qu'on calcule sa dérivée seconde en $t = 0$ on trouve

$$-(k_1 + u)k_1 n_0 u + \alpha_2 k_1 n_0^2 u,$$

pour qu'elle rende compte de la période d'induction il faut que cette expression soit plus grande que zéro donc que l'on ait

$$\alpha_2 > \frac{k_1 + u}{n_0}.$$

Etude pour les grandes valeurs de t . — Comme d'autre part pour t grand elle donne

$$(20) \quad v = \frac{k_1 n_0 u}{k_1 + u} + n_0^2 u \left[\frac{2k_1}{(k_1 + u)} + \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)k_1^2}{(k_1 + u)} \right].$$

On voit qu'elle rend compte également de la loi du carré de la concentration $\frac{k_1 n_0 u}{k_1 + u}$ étant très faible devant l'autre terme ($k_1 u = 10^{-7}$, $k_1 + u = 0,4$, $n_0 \leq 10^{-3}$).

Nous allons voir enfin que l'expression 18 se simplifie beaucoup au voisinage du palier du fait des valeurs des constantes k_1 , u et $k_1 + u$. De la comparaison de ces valeurs, il ressort que k_1 est négligeable devant u ou que u est négligeable devant k_1 . D'autre part, si l'on se reporte à l'expression de N' on constate qu'au maximum cette grandeur est encore très petite devant n_0 (γ vraisemblablement grand ; $k_1 u = 10^{-7}$; $k_1 + u = 0,4$).

Considérons maintenant (16).

la quantité

$$x = \frac{k_1}{k_1 + u} n_0 (1 - e^{-(k_1 + u)t}) \quad \text{pour } k_1 \ll u,$$

elle devient :

$$x = \frac{k_1 n_0}{u} (1 - e^{-ut}),$$

qui au maximum de sa valeur est très petite devant n_0 .

Si alors la différence $\alpha_1 - \alpha_2$ n'est pas extrêmement grande, ce qui est probable, on peut négliger $(\alpha_1 - \alpha_2)xN'$ devant $\alpha_2 n_0 N'$ et on a

$$v = xu + \alpha_2 n_0 N',$$

selon (15') ce qui conduit à

$$(21) \quad v = k_1 n_0 (1 - e^{-ut}) + \frac{\alpha_2 k_1 n_0^2}{\gamma} + \frac{\alpha_2 n_0^2 k_1 e^{-ut}}{(u - \gamma)} + \frac{\alpha_2 k_1 n_0^2 u e^{-\gamma t}}{\gamma(u - \gamma)}.$$

Supposons maintenant u petit devant k_1 alors (16) s'écrit :

$$x \simeq n_0 (1 - e^{-k_1 t}),$$

et l'expression xN' tend vers $n_0 N'$ et on ne fait qu'une petite erreur en l'assimilant à cette valeur au voisinage du palier ; par suite,

$$v = xu + \alpha_1 n_0 N',$$

qui conduit à

$$(22) \quad v = n_0 u (1 - e^{-k_1 t}) + \frac{n_0^2 u}{\gamma} - \frac{\alpha_1 n_0^2 u e^{-k_1 t}}{(k_1 - \gamma)} + \frac{k_1 \alpha_1 n_0^2 u e^{-\gamma t}}{\gamma(k_1 - \gamma)},$$

comme $\gamma > k_1 + u$ les termes en $e^{-\gamma t}$ disparaissent avant ceux en $e^{-k_1 t}$ quand t croît et on voit qu'au voisinage du palier, les deux expressions (21) et (22) prennent une forme commune :

$$(23) \quad v = n_0 A (1 - e^{-Bt}) + \frac{C n_0^2 A}{\gamma} + \frac{C n_0^2 A}{B - \gamma} e^{-Bt},$$

où selon le cas

$$\begin{aligned} A &= k_1 u \quad \text{donc} \quad A \simeq k_1 \quad \text{ou} \quad u \\ B &= k_1 + u \quad \text{ou} \quad B \simeq u \quad \text{ou} \quad k_1 \end{aligned} \quad \text{et} \quad C = \alpha_2 \quad \text{ou} \quad \alpha_1 u$$

A partir de la courbe expérimentale on peut déterminer les constantes A , B et $\frac{C}{\gamma}$ en opérant comme on a déjà fait.

On trouve ainsi

$$B = k_1 + u \simeq 0,4 \text{ pour les azotures et pour } N_3H$$

$$A = 10^{-7} \text{ pour les azotures et } 0,910^{-1} \text{ pour } N_3H.$$

La formule précédente permet un calcul approché de γ . L'ordonnée du palier donne la quantité $\frac{CA}{\gamma}$ ce qui permet de remplacer CA en fonction de γ dans l'expression (23) $\left(-n_0 A + \frac{C n_0^2 A}{B - \gamma}\right)$ qui représente le segment $I_1 I_2$ (fig. 19) correspondant au temps t . En mesurant ce segment on obtient la valeur de v comme on connaît d'autre part A , B et t on en tire γ . On trouve ainsi $\gamma \simeq 10^5$. Ceci n'est qu'un ordre de grandeur en effet, on ne connaît pas B , d'une manière très précise (voir page 43) ce qui entraîne une erreur importante sur γ .

On peut à partir de γ calculer l'ordre de grandeur de la vie moyenne de N_2^* .

On a $\tau = \frac{1}{\gamma} = 10^{-5}$ minutes ce qui est une valeur beaucoup plus admissible que celle fournie par le processus envisagé tout d'abord.

Cette valeur est la même que celle trouvée par R. AUDUBERT et RACZ en utilisant une méthode absolument différente dont on a déjà parlé (*).

Cette valeur a été obtenue à partir des courbes $v = \varphi(t)$ correspondant à N_3H . Quand on veut faire le calcul avec les azotures on trouve des valeurs de τ beaucoup trop faibles. Mais ceci peut s'expliquer. En effet, dans le cas des azotures, la période de latence est plus longue que pour N_3H ; d'autre part, alors que les courbes expérimentales et théoriques présentent bien la même allure à partir d'un certain temps t , on constate une divergence au voisinage de l'origine. La courbe théorique s'écrit en effet dans cette région

$$(24) \quad v = n_0 u k_1 t + \left(\frac{\alpha_2 k_1 n_0^2 u}{2} - (k_1 + u) k_1 n_0 u \right) t^2,$$

alors que nous avons vu que la courbe expérimentale répond à

$$v = w t^2,$$

sans terme du premier degré.

Il semble donc que, dans le cas des azotures il intervient, au début de la photolyse, un phénomène qui détermine une augmentation de la période de latence; ce qui fausse la détermination des constantes quand celle-ci fait intervenir les valeurs absolues du temps.

Nous reviendrons plus loin sur ce phénomène.

Interprétation de la partie décroissante de $v = \varphi(t)$. — Pour interpréter la partie décroissante de $v = \varphi(t)$ nous admettons suivant l'approximation déjà faite dans le cas précédent qu'à partir d'un certain moment on a

$$\frac{dN'}{dt} = 0; \quad \frac{dx}{dt} = 0.$$

Nous venons de voir d'autre part que l'équation (15) peut s'écrire aux approximations près (**).

$$\frac{dn}{dt} = -xu - \alpha n_0 N'$$

(*) Toutefois il convient de remarquer que dans le cas présent l'imprécision sur γ est très grande et que la valeur trouvée ne peut être considérée que comme une simple indication en raison des erreurs très importantes qu'entraînent sur γ des erreurs expérimentales même faibles.

(**) En admettant que $(\alpha_1 - \alpha_2)xN'$ est petit.

où

$$\alpha = \text{soit } \alpha_1 u \text{ soit } \alpha_2.$$

L'ensemble des équations qui rendent compte de la marche du phénomène est alors :

$$(25) \quad 0 = k_1[(n_0 - x) - (N + N')] - ux$$

$$(26) \quad 0 = xu - \gamma N'$$

$$(27) \quad \frac{dn}{dt} = -xu - \alpha n_0 N'$$

D'autre part on a :

$$(28) \quad n_0 = N' + N + n$$

d'où

$$(29) \quad v = -\frac{dn}{dt} = k_1 J \left[\left(\frac{1}{u + k_1} + \frac{\alpha n_0 u}{(u + k_1)} \right) \right] e^{-k_1 t} \left(\frac{1}{u + k_1} + \frac{\alpha n_0 u}{(u + k_1)} \right)$$

$$J = \text{constante}$$

qui rend compte de l'allure de la période de décroissance à condition que l'on se place en des points auxquels correspondent d'assez grandes valeurs du temps

Comme dans l'hypothèse précédente, cette vérification n'est que qualitative en raison de l'action des produits secondaires.

En résumé, cette seconde hypothèse rend compte :

- 1° De l'allure générale des courbes de vitesse ;
- 2° Du fait que la réaction qui, au début, était d'ordre 1 passe à l'ordre 2 ;
- 3° Des très faibles valeurs du rendement quantique observées au début et des grandes valeurs obtenues au palier ;
- 3° Elle permet le calcul de certaines constantes ;
- 5° Elle lève la contradiction entre les valeurs de la vie moyenne de N_2^* calculées par la cinétique et celles obtenues par R. AUDUBERT et Ch. RACZ ;
- 6° Elle donne une représentation de la partie décroissante de la courbe $v = \varphi(t)$.

Toutefois, elle conduit à une expression de la vitesse en fonction du temps qui ne correspond pas à l'expérience pour les faibles valeurs du temps. Nous verrons plus loin que l'on peut interpréter cette divergence par le processus de formation de $(\bar{N}_2)_n$. Avant de donner cette interprétation (*) nous allons tirer quelques conséquences des résultats précédents et exposer des faits expérimentaux qui éclaireront les explications.

DÉCOMPOSITION DE N_3H

Les résultats que nous avons obtenus pour N_3H montrent que dans ce cas la réaction conserve son caractère de propagation par chaînes. Mais les valeurs des constantes de vitesse ne sont pas les mêmes que pour les azotures.

(*) Voir discussion des résultats.

L'hypothèse qui se présente tout d'abord à l'esprit, est que la décomposition se produit dans le cas des azotures comme dans celui de l'acide azothydrique, par l'intermédiaire d'un accepteur de photons commun à N_3M et N_3H , par exemple l'ion (N_3). Cette hypothèse doit être écartée. En effet, si elle était vraie, la vitesse de décomposition devrait être beaucoup plus grande pour un azoture alcalin, qui est un électrolyte fort que pour l'acide azothydrique qui étant un acide faible ($pK = 4,5$) est peu dissocié.

Une autre hypothèse consisterait à admettre que l'accepteur est la molécule N_3H . Cette molécule existe en effet à la fois dans les solutions d'acide et dans celles d'azoture en raison de l'hydrolyse. Cette hypothèse est qualitativement acceptable ; elle explique que l'acide se décompose plus vite que ses sels alcalins. En la soumettant au calcul nous allons voir qu'elle ne cadre pas d'une manière satisfaisante avec les faits.

Calculons le degré d'hydrolyse d'une solution d'azoture, cette grandeur nous est donnée pour la formule classique

$$\alpha = \sqrt{\frac{k_h}{c}}$$

k_h représente la constante d'hydrolyse :

$\frac{k_{\text{acide}}}{k_{\text{eau}}}$ et c la concentration en mol./gr. par litre,

k_{eau} = constante de dissociation de l'eau,

k_{acide} = constante de dissociation de l'acide.

La concentration de molécules N_3H existant dans une solution d'azoture de concentration c est donc

$$\alpha c = \sqrt{k_h c}.$$

La constante de dissociation de l'acide azothydrique déterminée par M^{lle} QUINTIN, a été trouvée ; égale à $10^{-4,5}$.

La constante d'hydrolyse est donc

$$k_h = \frac{10^{-14}}{10^{-4,5}} = 10^{-9,5}.$$

Pour une solution $\frac{N}{1000}$ de N_3M il y a donc une concentration en N_3H de

$$\sqrt{10^{-9,5} 10^{-3}} = 10^{-6,25},$$

concentration beaucoup trop faible pour rendre compte des vitesses observées.

D'autre part, dans la précédente hypothèse, la vitesse au début de la réaction devrait être proportionnelle à la concentration en (N_3M). Or, cette concentration dépend de c suivant la loi $\sqrt{k_h c}$ par suite la vitesse devrait être propor-

tionnelle à la racine carrée de la concentration ; or, on la trouve expérimentalement proportionnelle à la concentration.

Enfin, montrons que cette hypothèse ne rend pas compte de la loi de variation avec le carré de la concentration. Ce fait est décisif, car si l'on peut objecter que la vitesse à l'origine est difficile à mesurer, cette objection n'est plus du tout valable pour la vitesse au maximum.

La vitesse de décomposition est donnée pour le maximum par $N'n_0$ et

$$N' = \frac{A \text{ (concentration en molécules décomposables)}}{B} \text{ d'après (17)}$$

donc

$$N' = \frac{\sqrt{k_h n_0}}{B} u \text{ dans le cas présent}$$

donc

$$v \text{ max} = \frac{a n_0 u \sqrt{k_h n_0}}{B} = H n_0^{3/2}, \quad H = \text{constante}$$

on voit que la vitesse maximum devrait varier comme la puissance 3/2 de la concentration.

Remarquons encore que le précédent calcul ne tient pas compte du fait important que l'hydrolyse rétrograde beaucoup quand le pH augmente et que par suite la concentration en N_3H décroît dans une solution d'azoture quand la décomposition s'avance, donc la valeur $v \text{ max}$ calculée plus haut est encore supérieure à la valeur réelle, et la vitesse maximum devrait varier avec la concentration moins vite que ne l'indique la formule et différer encore plus de la vitesse expérimentale.

Nous voyons donc que l'ion ($\bar{N}_3$) et la molécule (N_3H) se décomposent tous deux sous l'action de la lumière U. V. et que le phénomène ne peut se réduire à la décomposition de l'un d'eux seulement.

Dans le cas de l'acide azothydrique, il existe dans la solution à la fois des ions ($\bar{N}_3$) et des molécules N_3H qui tous deux se décomposent sous l'action de la lumière.

La vitesse de décomposition globale est égale à la somme des vitesses de décomposition dues à (N_3H) et à ($\bar{N}_3$), or la concentration en N_3H est dans une solution $\frac{N}{1000}$: $0,8 \cdot 10^{-3}$ donc celle en ($\bar{N}_3$) : $0,2 \cdot 10^{-3}$. La vitesse globale mesurée expérimentalement au palier est $3,75 \cdot 10^{-5}$: celle qui correspond à ($\bar{N}_3$) est $4 \cdot 10^{-7}$ donc la vitesse qui correspond à N_3H est $3,75 \cdot 10^{-5} - 4 \cdot 10^{-7} = 3,71 \cdot 10^{-5}$ admettant la même loi pour N_3H que pour ($\bar{N}_3$) nous disons que cette vitesse est proportionnelle au carré de la concentration en N_3H . La constante de vitesse est donc $\frac{3,71 \cdot 10^{-5}}{0,64 \cdot 10^{-6}} = 58$ et la vitesse correspondant à $\frac{N}{1000}$ en (N_3H) : $5,8 \cdot 10^{-5}$.

La loi d'Arrhénius s'applique en général pour des processus simples. Quand une réaction de décomposition comporte une suite de réactions, élémentaires, il n'est pas évident que la loi d'Arrhénius s'applique et, par suite, que l'on peut calculer l'énergie d'activation à partir du coefficient de température. En effet : le coefficient global de vitesse s'exprime en général par une fonction des constantes de vitesse des processus élémentaires. Si cette fonction se réduit à des produits ou des quotients, la loi d'Arrhénius continue à s'appliquer puisque le produit ou le quotient de deux fonctions exponentielles est une fonction exponentielle ; mais quand il intervient des différences ou des sommes des coefficients élémentaires dans l'expression du coefficient global, celui-ci ne variera plus exponentiellement avec la température, donc on ne pourra plus obtenir l'énergie d'activation par un calcul simple.

Dans le cas particulier qui nous occupe la vitesse ne doit pas d'une façon générale, obéir à la loi d'Arrhénius, mais si nous considérons la vitesse au voisinage du temps 0 nous constatons qu'elle s'exprime par $v_0 = k_1 n_0 u t$ et la vitesse au palier s'exprime de même par $v_m = \frac{C n_0^2}{\gamma}$ (formule 24).

Ces deux expressions doivent suivre la loi exponentielle et permettre le calcul de l'énergie d'activation.

Ce calcul basé sur les résultats expérimentaux nous donnera des valeurs globales, nous allons essayer de les expliciter en fonction des énergies d'activation correspondant aux processus élémentaires.

1° *Vitesse initiale.* — On a $v_0 = n_0 u k_1 t$ (formule 20 pour t petit).

$$k_1 = k_0 e^{-\frac{E_k}{RT}} \quad u = u_0 e^{-\frac{Eu}{RT}}$$

$$v_0 = n_0 u_0 k_0 t e^{-\frac{Eu + Ek}{RT}}$$

Le coefficient global de vitesse est

$$H = H_0 e^{-\frac{E_0}{RT}} = H_0 e^{-\frac{(Eu + Ek)}{RT}}$$

Eu énergie correspondant au processus $(\bar{N}_3) + h\nu \rightarrow N_2^* + N$

Ek énergie correspondant au processus $(\bar{N}_3) + h\nu \rightarrow (\bar{N}_3)_D$

E_0 énergie globale d'où $E_0 = Eu + Ek$.

2° *Vitesse au palier.* — Son expression est $\frac{C n_0^2}{\gamma}$ (formule 24).

Le coefficient de vitesse : $I = \frac{C}{\gamma}$ où $C = \alpha_2$ ou $\alpha_1 u$.

1) $C = \alpha_2$

$$\alpha_2 = \alpha_{02} e^{-\alpha_2/RT}$$

$$I = \frac{\alpha_{02}}{\gamma} e^{-\frac{E\alpha_2 - E\gamma}{RT}} = I_0 e^{-\frac{E_m}{RT}}$$

$$E_m = E\alpha_2 - E\gamma$$

2) $C = \alpha_1 u$, on a alors

$$I = \frac{\alpha_{01} U_0}{\gamma} e^{-\frac{E_\alpha + E_u - E_\gamma}{RT}} = I_0 e^{\frac{E_m}{RT}}$$

d'où

$$E_m = E_{\alpha_1} + E_u - E_\gamma$$

ou

$$E_m = E_{\alpha_2} - E_\gamma.$$

Mais nous allons voir que cette dernière expression se simplifie considérablement.

On trouve en effet expérimentalement $E_0 = 0$ puisque l'effet de la température est nul au début de la réaction. Ceci conduit à

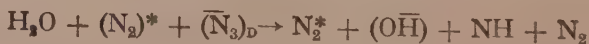
$$\begin{aligned} E_u + E_k &= 0 \\ E_u &= 0, \quad E_k = 0 \end{aligned}$$

une énergie d'activation négative n'étant pas admissible.

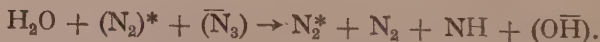
D'autre part, E_γ correspond, au processus

$$N_2^* = N_2 + h\nu$$

qui est une désactivation, dans ce cas on admet que l'énergie d'activation est nulle, donc on voit que l'expression précédente de E_m se réduit à $E_m = E_{\alpha_1}$ ou $E_m = E_{\alpha_2}$, c'est-à-dire qu'au palier l'énergie d'activation mesurée est celle du processus.



ou



Calcul de E_m . — Les valeurs de I correspondant aux diverses températures pour N_3H sont :

I	T
35	273
37,5	293
41	309

on a d'après les formules précédentes

$$E_m = R(\log_e I_{T_1} - \log_e I_{T_2}) \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

ΔT écart de température utilisé pour calculer E_m

ΔT	E cal.	moyenne
273.293	690	
293.313	700	695 cal.

si on opère graphiquement on trouve la même valeur : 695 cal.

Cette énergie d'activation est très faible.

Nous l'avons calculée dans le cas de l'acide azothydrique.

Il est impossible de faire un calcul assez précis dans le cas des azotures, la variation de vitesse étant trop faible par rapport aux erreurs d'expériences. Remarquons que cela n'implique pas que l'énergie d'activation des azotures soit sensiblement plus faible car la variation de vitesse avec la température dépend de la valeur absolue de la vitesse, or cette valeur absolue est plus faible pour les azotures et c'est ce qui rend une mesure précise de l'écart impossible.

VÉRIFICATION EXPÉRIMENTALE DE L'EXISTENCE DE $(\bar{N}_3)_D$ DISCUSSION DES RÉSULTATS

L'interprétation théorique précédente repose sur l'hypothèse de l'existence d'une forme décomposable de $(\bar{N}_3)$: $(\bar{N}_3)_D$. Dans le but de donner à cette hypothèse des bases expérimentales, j'ai étudié le spectre d'absorption des solutions d'azoture au cours de la réaction.

Cette étude a dû être limitée au début de la réaction, c'est-à-dire à la période d'induction. En effet, quand la réaction quitte cette période, il se forme rapidement des quantités de bases fortes relativement grandes et nous avons vu que la présence de base détermine une variation d'absorption, ce qui fausse les mesures.

J'ai opéré de la manière suivante :

Les solutions d'azoture ont été soumises à l'irradiation dans les conditions habituelles, puis au bout d'un certain temps, on a fait cesser l'irradiation et mesuré le coefficient d'absorption. La première constatation qui s'imposait est que les solutions ainsi irradiées n'avaient pas avec le temps une absorption constante.

Afin de pouvoir faire tout de même des mesures, j'ai utilisé un compte photons de R. AUDUBERT monté comme une cellule photo-électrique ; la sensibilité est un peu moindre, mais la rapidité des mesures est très accrue et permettait d'obtenir un spectre avant que l'absorption ait varié sensiblement.

On peut ainsi constater que l'irradiation provoque une augmentation de l'absorption. Cette augmentation ne peut être due à la formation de base car la concentration de ce corps pendant la période de latence en est beaucoup trop faible pour provoquer l'effet observé. Quant aux autres produits de réaction, ils n'existent alors qu'à l'état de traces. On doit donc admettre que cette augmentation est due à la formation d'un composé qui possède les mêmes caractères analytiques que $(\bar{N}_3)$ (*) et qui serait la forme que nous avons appelée décomposable.

La figure 20 indique pour diverses durées d'irradiation les différences Δk_λ entre le coefficient d'absorption pour la longueur d'onde λ correspondant à une solution irradiée et celui qui correspond à une solution non irradiée.

La précision de ces mesures n'est pas très grande. En effet, on a déjà signalé que pendant l'induction, la reproductibilité n'était pas très bonne en ce qui

(*) La formation de ce composé ne modifie pas le pH d'autre part l'étude de la décomposition par voie colorimétrique montre qu'il donne avec FeCl_3 la même coloration rouge que $(\bar{N}_3)$.

concerne les valeurs du début. Ce même inconvénient se retrouve pour les mesures d'absorption.

Toutefois l'écart Δk_λ est toujours dans le même sens; d'autre part, les valeurs relatives des Δk_λ correspondant aux diverses longueurs d'ondes sont sensiblement les mêmes dans toutes les expériences. Si donc il existe une imprécision quant aux valeurs absolues des Δk_λ on peut cependant être affirmatif sur le sens de variation et la répartition spectrale des valeurs des Δk_λ .

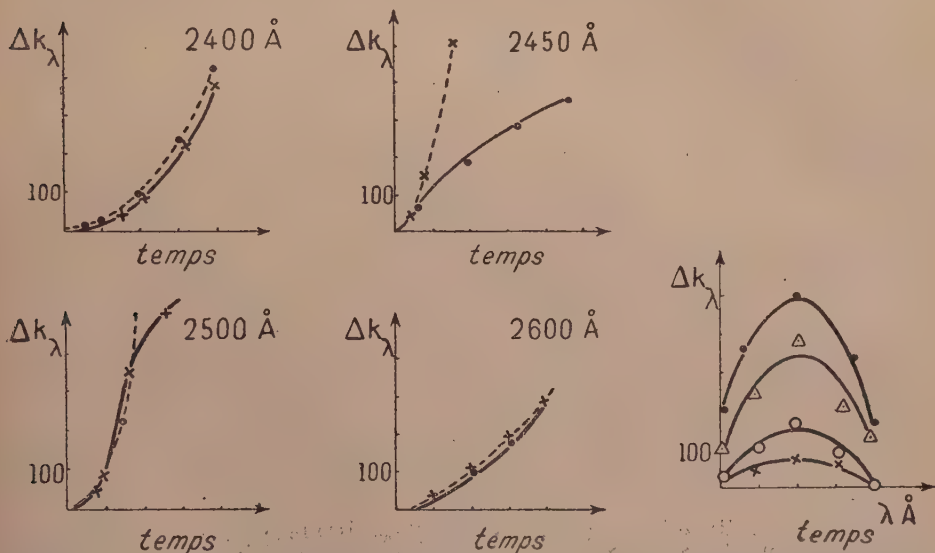


Fig. 20. — On constate que la variation de Δk_λ avec le temps est sensiblement parabolique. On a $\Delta k_\lambda = St^2$.

Valeurs de S en fonction de λ :

$\lambda \text{ Å}$	S
2400	0,08
2450	0,39
2500	0,38
2600	0,08

On a vu qu'en absence d'irradiation, l'absorption d'une solution préalablement irradiée ne restait pas constante. Ce phénomène a été étudié systématiquement. Pour cela, il suffisait de refaire les mesures d'absorption à des instants différents.

On constate alors que le coefficient d'absorption K'_λ qui correspond à la longueur d'onde λ varie selon la loi

$$K'_\lambda = K_0 e^{-\nu t} + k_\lambda$$

où k_λ représente le coefficient d'absorption pour la longueur d'onde correspondant à une solution non irradiée et K'_λ ce même coefficient à la fin de l'irradiation.

L'allure de la décroissance de K'_λ en fonction du temps permet de calculer la vie moyenne du corps qui provoque les variations d'absorption. Si τ est cette vie moyenne, on a en effet

$$\tau = \frac{1}{\nu'}.$$

Ce calcul suppose évidemment que la loi de BEER s'applique. On trouve :

		moyenne
2500 Å	4 ^m 30 ^s	
2450 Å	6 ^m	5 ^m 10 ^s
2400 Å	5 ^m	

En résumé, tout se passe comme si un corps instable de vie moyenne 5 m. apparaissait dans la solution au cours de l'irradiation, ce corps ayant d'ailleurs les mêmes caractères analytiques que $(\bar{N}_3)$ mais son absorption étant plus forte entre 2400 et 2600 Å. Ces résultats étayent donc fortement l'hypothèse selon laquelle la période d'induction serait due au fait que la décomposition se produit par l'intermédiaire d'une forme particulière de l'ion $(\bar{N}_3)_D$.

Existence d'une vie moyenne pour $(\bar{N}_3)_D$. — L'étude du spectre d'absorption

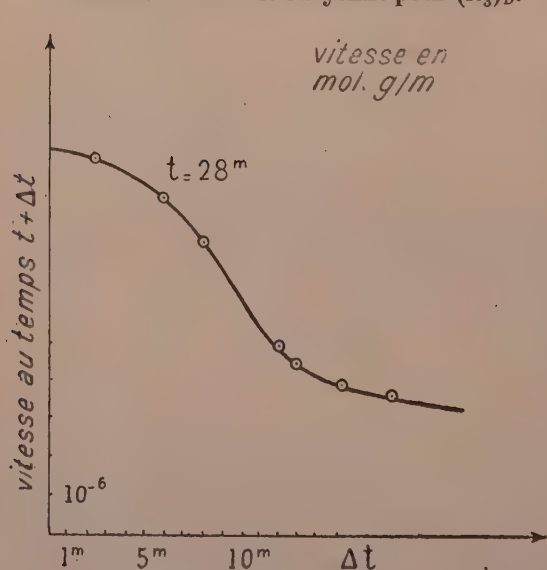


Fig. 21. — $N_3Na \frac{N}{1000}$.

des solutions préalablement irradiées nous a amenés à penser que le groupement $(\bar{N}_3)_D$ devait être instable et présenter une vie moyenne. En utilisant la mesure des vitesses de réaction, j'ai essayé d'obtenir la valeur de cette vie moyenne.

Le principe de la détermination est le suivant :

Supposons qu'une solution ayant été irradiée pendant un temps t , on arrête l'irradiation pendant un certain laps de temps Δt . Au moment où on rétablit la lumière la décomposition va reprendre et selon nos hypothèses, la vitesse au temps $t + \Delta t$ devra être proportionnelle au nombre de molécules $(\bar{N}_3)_D$ qui se trouvent

dans la solution. En recommençant plusieurs fois l'expérience avec des durées Δt variables et en mesurant la nouvelle vitesse initiale v_0' au temps $t + \Delta t$, on peut tracer une courbe $((\bar{N}_3)_D; \Delta t)$ qui nous renseigne sur l'évolution de $((\bar{N}_3)_D)$ en absence de toute irradiation quand le temps varie.

Les expériences ont été faites pour plusieurs temps t et plusieurs valeurs de Δt . La courbe obtenue a toujours la même allure (fig. 21).

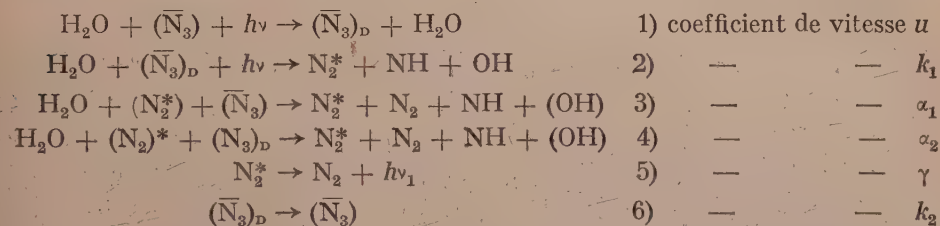
On constate donc :

- 1° Que $(\bar{N}_3)_D$ décroît avec le temps;
- 2° Que cette décroissance au début n'est pas logarithmique, elle le devient à la fin;
- 3° Que le régime de décroissance logarithmique est d'autant plus long à s'établir que le temps t est plus grand.

On peut expliquer l'allure de la courbe obtenue à l'aide de la cinétique que nous avons admise.

En effet :

Considérons l'ensemble des réactions qui donnent naissance au processus global :



Nous voyons que les seules qui nécessitent un rayonnement pour se produire sont les réactions (1) et (2). Les autres, au contraire, se produisent en absence de lumière excitatrice pourvu qu'il existe déjà dans la solution des N_2^* et des $(\bar{N}_3)_D$, on voit donc que l'ensemble des 5 réactions élémentaires qui constituent le processus de décomposition peut continuer à se produire, en absence de lumière incidente, pendant un certain temps au moins. Si nous remarquons que l'intensité qui correspond à $h\nu_1$, est proportionnelle à $(N_2)^*$ soit $h'N'$, on obtient les équations

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_1 h' N' [(n_0 x) - N - N'] - x u h'' N' - \alpha x N' - k_2 x \\ \frac{dN'}{dt} &= x h' N' - \gamma N' \\ \frac{dn}{dt} &= -x h'' N' - \alpha_2 n_0 N' + k_2 x + x N' (\alpha_2 - \alpha_1) \end{aligned}$$

Ce système n'est pas résoluble. On peut seulement observer que pour Δt assez grand N' devient très faible en raison de la faible valeur de la vie moyenne de N_2^* . Le système précédent donne alors :

$$\frac{dx}{dt} = -k_2 x, \quad x = A e^{-k_2 t}$$

formule de décroissance qui correspond à l'observation. Si on porte à partir du temps t où la formule précédente se vérifie $\log x$ en ordonnées et le temps en

abscisses on obtient une droite dont la pente donne la quantité k_2 , d'où l'on tire la vie moyenne par la formule

$$\tau = \frac{1}{k_2}$$

on trouve ainsi $\tau = 5$ minutes (*).

Cette valeur est la même que celle calculée à partir de la variation du coefficient d'absorption..

Ce fait montre donc que la cause qui produit la variation d'absorption au cours de la période de latence est aussi celle qui provoque le phénomène que nous venons d'étudier. Il établit que la décomposition de $(\bar{N}_3)$ se fait par l'intermédiaire d'un corps qui ne se différencie pas analytiquement de ce ion, en un mot, il confirme l'existence de la forme particulière de l'ion $(\bar{N}_3)$ que nous avons appelée $(\bar{N}_3)_D$.

D'autre part, bien que nous ne puissions pas résoudre le système d'équations auquel nous conduit la cinétique adoptée, on voit que cette cinétique rend bien compte de la forme de la courbe $[(\bar{N}_3)_D, \Delta t]$ en effet, la prolongation des chaînes a visiblement pour conséquence une augmentation de la période pendant laquelle les $(\bar{N}_3)_D$ seront présents, en absence de rayonnement, puisqu'elle entraîne la formation de nouveaux photons $h\nu_1$. Du présent schéma, il découle que la décomposition ne cesse pas aussitôt que l'on arrête l'irradiation. Bien que vraisemblablement la vitesse de décomposition doit devenir assez rapidement très petite dans ces conditions, j'ai essayé de vérifier ce fait. La méthode colorimétrique ne m'a pas donné de résultats certains. Par contre, la mesure du pH fournit une vérification expérimentale : J'ai déjà signalé que lorsqu'on suit la décomposition par le pH on constate tout au début que celui-ci ne reste pas très stable et a tendance à augmenter. Or, on peut remarquer que les valeurs du pH pour lesquelles se produit ce phénomène se situent entre 7 et 8,5, c'est-à-dire pour des valeurs où les solutions ne sont pas tamponnées, donc où l'apparition de très faibles quantités de soude produit une augmentation importante de pH. Au contraire, on n'observe plus rien dans le cas où le pouvoir tampon devient plus considérable. On peut donc penser que la décomposition se continue mais que la vitesse devenant très faible elle ne peut être décelée par la mesure du pH que dans les domaines où les solutions ne sont pas tamponnées.

Enfin, l'expérience montre que le régime de décroissance logarithmique, dans la courbe $[(N_3)_D, \Delta t]$ est d'autant plus long à s'établir que la durée t est plus grande. Il semble que pour de très faibles quantités de produit décomposé, il s'établisse immédiatement ou presque.

On pourrait théoriquement déduire le coefficient d'absorption de $(\bar{N}_3)_D$ de la comparaison des courbes donnant la variation d'absorption des solutions en fonction du temps (en absence de lumière) et de la courbe $[(\bar{N}_3)_D, \Delta t]$ malheu-

(*) Quand t varie les courbes $[(N_3)_D, \Delta t]$ ne sont pas superposables, mais dans tous les cas quand le régime de décroissance logarithmique s'établit, on trouve la même valeur comme vie moyenne soit : 5 m.

reusement ceci n'est pas réalisable pratiquement ; en effet, la première courbe ne peut être obtenue que pendant la période d'induction et la seconde ne peut pas l'être pendant cette période. Comme on a vu que lorsque t varie les courbes $[(\bar{N}_3)_D, \Delta t]$ ne sont pas superposables il est impossible de déterminer l'absorption qui correspond à une concentration de $(\bar{N}_3)_D$ donnée.

En résumé, les résultats obtenus par ces dernières expériences et par l'étude du spectre sont en bon accord avec les conséquences tirées de la cinétique proposée ; d'autre part, ils confirment l'existence de $(\bar{N}_3)_D$, ils permettent de calculer sa vie moyenne et de déterminer son spectre d'absorption.

REMARQUE. — Les calculs qui donnent la formule de vitesse de réaction en fonction du temps ont été fait en admettant que $(\bar{N}_3)_D$ était stable, mais cela ne change rien pratiquement car sa vie moyenne est assez grande pour que le coefficient de vitesse qui correspond au processus.



puisse être négligé.

DISCUSSION DES RÉSULTATS

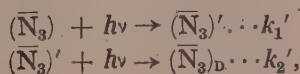
Les expériences précédentes suggèrent une explication au fait que la courbe théorique que nous avons obtenue est décalée par rapport à la courbe expérimentale (*).

En effet, on constate que si l'on porte en ordonnées les coefficients d'absorption et le temps en abscisses, les courbes obtenues présentent encore une période de latence. Comme les coefficients d'absorption sont proportionnels aux concentrations en $(\bar{N}_3)_D$ on voit que la courbe qui donne la concentration en $(\bar{N}_3)_D$ en fonction du temps n'est pas conforme à celle que nous obtenons théoriquement.

En effet on a

$$x = \frac{kn_0}{k_1 + u} (1 - e^{-(k_1 + u)t})$$

ce qui ne rend pas compte d'une période d'induction. Il est donc très probable que le processus réel de formation de $(\bar{N}_3)_D$ est plus compliqué que celui que nous avons imaginé. On peut penser que la formation de $(\bar{N}_3)_D$ se fait par l'intermédiaire d'une ou plusieurs autres formes particulières de l'ion $(\bar{N}_3)_D$. Dans ces conditions on obtient pour x une fonction de t qui présente une période d'induction. On peut s'en rendre compte par un calcul simple. Plaçons-nous au voisinage immédiat de l'origine et admettons que le processus suivant intervienne



(*) Voir page 51.

on a, si x' est la concentration en $(N_3)'$

$$\frac{dx'}{dt} = k_1' n_0$$

$$\frac{dx}{dt} = k_2' x_2'$$

ce qui donne

$$x' = k_1' n_0 t \quad (\text{pour } t = 0, \quad x' = 0)$$

$$x = \int k_1' k_2' n_0 dt = \frac{1}{2} k_1' k_2' n_0 t^2 \quad (\text{pour } t = 0, \quad x = 0)$$

ce qui rend bien compte d'une période de latence.

(Ceci suppose que la loi de BEER s'applique ce qui est très probable en effet, dans le cas contraire il n'y aurait aucune raison pour que l'on ait trouvé la même valeur de la vie moyenne par la méthode spectrale et par la cinétique).

Nous pouvons d'ailleurs remarquer qu'au voisinage de l'origine, le degré de la courbe $x = f(t)$ moins 1 indique le nombre de formes métastables qui séparent la forme (N_3) de la forme $(N_3)_D$. Or, on peut assez bien assimiler les courbes reliant le coefficient d'absorption au temps au voisinage de l'origine à des paraboles (ainsi que nous l'avons vu plus haut).

D'autre part, en remarquant que pour les faibles valeurs de t la vitesse de décomposition qui s'exprime par

$$-v = \frac{dn}{dt} = xu - \alpha n_0 N'$$

devient

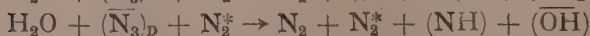
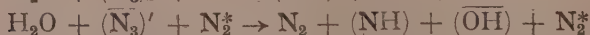
$$-v = \frac{dn}{dt} = xu \quad N' \text{ étant petit}$$

d'où

$$v = \frac{k_1' k_2' n_0 v t^2}{2}$$

Autrement dit, au voisinage de l'origine la courbe de vitesse doit être une parabole. Ce fait est difficile à vérifier, ainsi qu'on l'a déjà dit; les mesures dans cette région sont en effet assez incertaines. Toutefois, dans tous les cas où ces mesures ont pu être faites avec assez de précision, on a constaté que la première partie de la courbe $v = \varphi(t)$ (s'étendant sur 10 minutes environ) est parabolique. Ces résultats ont été exposés dans la partie expérimentale (période de latence).

Dans ces conditions le processus définitif serait le suivant * :



(*) Toutefois il faut noter que la forme $(N_3)'$ est purement hypothétique et n'a, jusqu'à

On peut écrire la cinétique qui correspond à ce processus. On obtient alors un système d'équations qui est résoluble d'une manière approchée. Mais cette résolution conduit à des résultats tellement compliqués que l'interprétation physique en est pratiquement impossible. On voit seulement que la courbe obtenue tend vers un palier dont l'ordonnée est proportionnelle au carré de la concentration et qui présente un point d'inflexion. D'autre part, la vitesse initiale est, ainsi qu'on l'a vu, proportionnelle à la concentration. Mais il est impossible de calculer les constantes et en particulier de voir si la valeur de γ conduit, pour N_2^* , à une valeur compatible avec celle trouvée dans le cas de N_3H .

Actions des bases et des sels. — Nous avons vu dans les résultats expérimentaux que l'addition de bases, de sulfates, de chlorures, provoquait une augmentation de la vitesse de réaction. Nous avons également vu que, dans le cas des bases, l'effet envisagé ne pouvait être dû à l'intervention du pH ou de l'hydrolyse, que la loi de la variation de la vitesse avec le carré de la concentration n'est plus vérifiée, enfin que l'absorption des solutions ainsi additionnées de bases ou de sels est augmentée et qu'il existe un parallélisme indéniable entre les variations de l'absorption et celle de la vitesse de réaction. La variation d'absorption suggère la formation d'un complexe ou d'une association moléculaire. J'ai pensé pour mettre un tel phénomène en évidence à employer la méthode de P. JOB. Malheureusement, les azotures ne suivent pas du tout la loi de BEER, ce qui rend l'emploi de la précédente méthode impossible.

On pourrait expliquer l'augmentation de vitesse constatée et le fait que la loi du carré de la concentration n'est plus suivie en admettant la formation soit d'un complexe, soit d'une association ionique qui se décomposerait plus rapidement que l'ion ($\bar{N}_3$). On pourrait, par exemple, penser qu'il existe un équilibre entre les molécules complexes A, les ions ($\bar{N}_3$) et (OH) et les molécules d'azotures, la constante d'équilibre étant fonction de la force ionique. De cette manière la proportion de A dépendrait non seulement de la concentration en azoture mais aussi de la force ionique. On comprendrait alors qu'en cherchant à vérifier la loi du carré en utilisant la concentration en azoture on se heurte à un échec, la concentration en molécules A n'étant pas proportionnelle à celle de l'azoture. Ceci expliquerait aussi le parallélisme qui existe entre les variations de l'absorption et celles de la vitesse de réaction. Enfin, l'effet des sels s'expliquerait également, les anions (SO_4^{--}) et (Cl) ayant une influence retardatrice sur la vitesse de réaction.

On pourrait aussi imaginer, étant données les très grandes quantités de bases ou de sels ajoutées, qu'il se forme des molécules d'azotures qui se décomposeraient plus vite que les ions ($\bar{N}_3$) mais il semble dans ces conditions que l'on devrait constater une action du cation.

On pourrait aussi penser à un phénomène de déshydratation. L'ion ($\bar{N}_3$) en

présent, pas été mise en évidence expérimentalement. En admettant son existence nous avons seulement voulu indiquer une explication possible des petites divergences qui existent pour les faibles valeurs du temps entre la courbe théorique et la courbe expérimentale.

solution aqueuse possède en effet un rayon anormalement grand (*). On peut penser que cette grande valeur est due à ce qu'il est assez fortement hydraté. La vérification expérimentale est ici impossible. On peut donc seulement conclure que l'on se trouve probablement en présence d'un phénomène d'association d'ions ou de déshydratation, mais sans pouvoir s'appuyer sur autre chose que sur des présomptions.

(*) Calculé par M^{me} Brouty de l'ordre de $10 \text{ \AA}$

CONCLUSION ET RÉSUMÉ

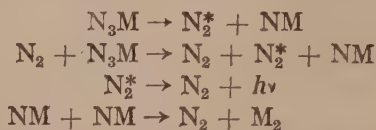
Il ressort de l'étude que nous venons de faire que la photolyse des azotures alcalins et de l'acide azothydrique est une réaction par chaînes non ramifiées, le porteur de la chaîne étant très vraisemblablement N_2^* . Avec la longueur d'onde employée (2537 Å) les groupes (N_3) ne sont pas immédiatement décomposables mais sont amenés à une forme décomposable que nous avons appelé $(\overline{N_3})_D$ et qui a été caractérisée par son spectre d'absorption et sa vie moyenne. La formation de $(\overline{N_3})_D$ n'est d'ailleurs pas simple et on a vu qu'il était possible qu'elle fut séparée de la forme habituelle de l'ion $(\overline{N_3})$ par une forme intermédiaire.

Si l'on considère les résultats obtenus par d'autres auteurs en étudiant la thermolyse des azotures solides et l'électrolyse on remarque que le processus primaire de décomposition comporte la rupture d'un groupement (N_3) en donnant une molécule d'azote activé, cette molécule possédant une grande énergie joue alors le rôle porteur de la chaîne, brise un autre groupement (N_3) en se désactivant mais en redonnant une molécule d'azote activé. Naturellement, l'état physique de l'azoture et les conditions de la décomposition influent fortement sur la cinétique de la réaction, mais dans tous les cas on retrouve le processus initial précédent. Par exemple, pour la décomposition thermique des azotures, on a montré que la décomposition se faisait à partir de N_2^* , et que la vitesse de réaction correspondait à une réaction par chaînes, mais l'ordre de la réaction n'est pas un nombre entier, ce qui est un signe certain de complexité de la réaction ; néanmoins, l'étude spectrale de la lumière ultra-violette émise par la thermolyse de la plupart des azotures fait apparaître le spectre de l'azote activé et cela quel que soit le cation. De même pour l'électrolyse on a une cinétique globale totalement différente, mais l'étude du spectre d'émission donne le spectre de l'azote actif. Enfin, nous avons vu que dans le cas de la photolyse il y avait également réémission de lumière UV mais trop faible pour se prêter à l'analyse spectrale. De toute manière, pour interpréter tous ces modes de décomposition, on se trouve conduit à admettre le processus précédent.

Les résultats relatifs aux énergies d'activation sont aussi intéressants à noter. Notre étude théorique nous a en effet permis de déterminer exactement le processus auquel correspond l'énergie d'activation que nous avons mesurée, c'est la décomposition du groupe (N_3) sous l'action de l'azote actif.

Résumé. — Des travaux sur la cinétique de la photolyse des azotures alcalins et de l'acide azothydrique en solution n'avaient jamais été faits. Dans ce laboratoire de nombreuses recherches sur la thermolyse des azotures solides

et sur l'électrolyse ont conduit R. AUDUBERT à admettre le schéma suivant pour la thermolyse aussi bien que pour l'électrolyse.



J'ai étudié la cinétique de la photolyse en solution aqueuse, cette étude pouvant permettre de préciser le processus initial de décomposition et de décider si le même processus intervient à la fois en phases solide, gazeuse ou liquide.

La décomposition des solutions a été suivie par deux méthodes :

1° La mesure du pH ;

2° La méthode colorimétrique en utilisant la coloration rouge donnée pour le groupement (N_3) avec FeCl_3 .

La mesure du pH a été faite à l'aide d'une électrode de verre utilisée avec un électromètre à lampe.

Au préalable, des électrodes à hydrogène avaient été réalisées de façon à permettre de mesurer les pH des solutions tampons qui ont servi par la suite à l'étalonnage des électrodes de verre. Les mesures colorimétriques ont été faites soit par comparaison dans des tubes semblables soit au spectrophotomètre de FÉRY.

La connaissance du pH en fonction du temps permet d'obtenir la vitesse de décomposition.

Les résultats obtenus ont été les suivants :

1° A haute concentration la courbe de vitesse $v = \varphi(t)$ présente deux maxima successifs et une période d'induction. La réaction est homogène ;

2° A moyenne concentration la réaction est hétérogène et dépend des parois de la cuve. La courbe $v = \varphi(t)$ peut, suivant le cas, présenter un ou deux maxima, elle présente toujours une période d'induction ;

3° A basse concentration, la réaction redevient homogène, la courbe $v = \varphi(t)$ présente une période de latence, une augmentation rapide suivie d'un palier, une décroissance. L'ordonnée du palier est proportionnelle au carré de la concentration tandis que la vitesse moyenne pendant la première minute est proportionnelle à la concentration. Ces résultats s'étendent à N_3H .

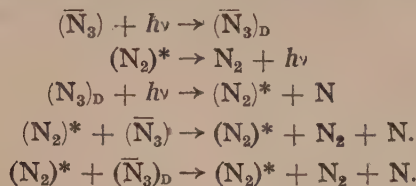
L'effet de la température est faible et n'a pu être mesuré que pour N_3H .

Une étude de rendement quantique a été réalisée, elle montre au début des rendements très faibles et au palier des rendements de l'ordre de 10^7 qui indiquent une réaction par chaînes. L'absorption des solutions d'azote et de N_3H a également été étudiée, elle a montré que ces solutions ne suivaient pas la loi de BEER, que l'acide est plus absorbant que les azotures, et que la courbe d'absorption présentait un minimum vers 2500 Å.

L'effet de l'addition de bases et de sels neutres aux solutions a été étudié, il a montré le rôle joué sur la vitesse de réaction et sur l'absorption. Il a fait ressortir un parallélisme entre l'augmentation de vitesse de réaction et le spectre d'absorption.

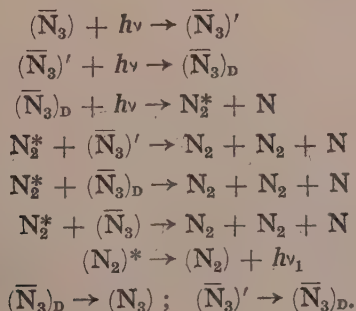
Tous les résultats précédents sont dans le cas des azotures, indépendants du cation.

L'étude théorique nous a conduit à admettre que la décomposition se produisait par l'intermédiaire d'une forme particulière de l'ion $(\bar{N}_3)$ que nous avons appelé $(\bar{N}_3)_D$ et que le processus se ramènerait au suivant :



De manière à donner des bases expérimentales à cette hypothèse et ayant constaté que les produits de réactions n'influent pas sur la première partie de la courbe $v = \varphi(t)$, nous avons étudié le spectre d'absorption des solutions irradiées pendant des durées inférieures à celle de la période d'induction. Cette étude a révélé une augmentation des coefficients d'absorption entre 2600 Å et 2400 Å, phénomène possédant une vie moyenne de 5 minutes. On a montré qu'il était vraisemblablement dû à $(\bar{N}_3)_D$. Ce corps présentant une vie moyenne et la décomposition se faisant par son intermédiaire en arrêtant l'irradiation pendant des temps variables et en mesurant la vitesse à l'instant où l'on rétablit l'irradiation, on devait pouvoir mettre en évidence la diminution de $(\bar{N}_3)_D$ en absence de rayonnement. L'expérience a été faite. En portant les durées d'extinction en abscisses et les vitesses observées à l'instant où l'on rétablit l'irradiation (qui sont proportionnelles à la concentration en $(\bar{N}_3)_D$) en ordonnées, on obtient une courbe qui permet le calcul de la vie moyenne : on trouve 5^m l'identité de cette valeur et de celle obtenue par l'absorption prouve que les deux phénomènes sont bien dus à l'existence d'une forme intermédiaire de l'ion $(\bar{N}_3)$, plus absorbante et directement décomposable.

Toutefois, l'allure des courbes $k = f(t)$ où t est le temps correspondant à l'étude de la variation d'absorption en fonction de la durée d'irradiation, et l'allure des courbes de vitesse pendant la période de latence montrent que le processus de formation de $(\bar{N}_3)_D$ n'est pas simple et qu'il est possible que la forme $(\bar{N}_3)_D$ doit elle-même se former à partir d'un intermédiaire $(\bar{N}_3)'$. Le schéma étant alors :



Le traitement mathématique de ces hypothèses montre que la variation de la vitesse au voisinage de l'origine doit avoir l'allure d'une parabole tangente à l'origine à l'axe des temps et qu'il en est de même pour les courbes $v = \varphi(t)$. Ceci est bien observé expérimentalement. D'autre part, cette hypothèse explique aussi la période de latence, le fait que la réaction passe du premier au second ordre et que les rendements quantiques sont faibles au début et très grands à la fin. Enfin, on a par des calculs approchés rendu compte de l'allure de la partie décroissante de la courbe $v = \varphi(t)$.

BIBLIOGRAPHIE

- (¹) KARL GLEN. — *Ber.*, 1928.
 (²) BECKMANN et DICKINSON. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1928, 50 ; 1870, et 1930, 50 ; 1870.
 (³) MYERS et BECKMANN. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, 57, 89.
 (⁴) GARNER. — *J. Chem. Soc.*, 1933, 1393.
 (⁵) AUDUBERT.
 a) *C. R.*, 1937, 204 (4, 31, 32).
 J. Ch. Phys., 34, 405, 1937.
 C. R., 1937, 204, 1192.
 C. R., 1937, 205, 133.
 C. R., 1938, 205, 748.
 Faraday soc. Meeting (AUDUBERT).
 — et MATTLER. — *C. R.*, 1938, 206, 1639.
 — et E. T. VERDIER. — *C. R.*, 1938, 208, 1984.
 — et RACZ. — *C. R.*, 1939, 308, 1810.
 b) AUDUBERT.
 Jour. Phys. rad., VI, 451, 1935.
 C. R., 196, 1933, 1883.
 C. R., 200, 1935, 918.
 (⁶) AUDUBERT et RACZ. — *Bull. Soc. Chem.*, V, 7, 907, 1940 ; *C. R.*, 210, 217, 1940.
 (⁷) MATTLER. — *J. Chem. Phys.*, 35, 217, 1938.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté
CALCUL
DES ÉTATS D'ÉQUILIBRE PHYSICO-CHIMIQUE
A PARTIR DES DONNÉES SPECTRALES

VU ET AUTORISÉ :

Paris, le 28 mars 1943

Le Doyen de la Faculté des Sciences

PAUL MONTEL

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Paris, le 28 mars 1943

Le Recteur de l'Académie de Paris

GILBERT GIDEL

